This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

UNIVERSITY OF HARVARD
JUL 6 1943
LIBRARY

Postverlagsort Dresden

BAND 102 FEBRUAR 1943 HEFT 2

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft.** Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**
Institut für Kolloidforschung, Kaiser-Wilhelm-Institut für Biophysik, Frankfurt a. M.

PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium der Wernerwerke der Siemens & Halske AG., Berlin.

Herrmann, W. (Berlin-Siemensstadt), Über die Oxydschichtbildung auf Aluminium, insbesondere auf Anoden von Elektrolytkondensatoren (mit 8 Abb.) 113

Aus dem Forschungslaboratorium für Elektronenphysik, Berlin-Lichterfelde-Ost, und dem Institut für Anorganische Chemie der Reichsuniversität Straßburg.

von Ardenne, M. (Berlin-Lichterfelde-Ost) und **D. Beischer** (Straßburg), Zur Elektronenmikroskopischen Abbildung feiner Reaktionsschichten auf Metalloxydrauchkristallen (mit 4 Abb.) 127

Aus der II. Tschechischen Abteilung für innere Krankheiten, Physikalische Therapie, Prag (Prof. Pelnář).

Teige, K. (Prag), Zur Theorie der Oberflächenspannung (mit 3 Abb.) 132

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia/Bulgarien.

Kolarow, N. (Sofia, Bulgarien), Typisches Gelwasser in reinen Salzkristallsystemen (mit 9 Abb.) 142

Aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin.

Wiegel, E. (Berlin), Über die kristallisierte Ausscheidung von Stärke aus Lösungsmittelgemischen (mit 15 Abb.) 145

Aus dem Laboratorium N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij.

Eilers, H. (Amsterdam, Holland), Die Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit kolloider Systeme in organischen Lösungsmitteln (mit 7 Abb.) 154

Aus dem Institut für Celluloseforschung, Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Hermans, P. H. (Utrecht, Holland), **J. de Booys** (Breda, Holland) und **Chr. J. Maan** (Breda, Holland), Über die Gestalt und die Beweglichkeit des Moleküls der Zellulose (mit 15 Abb.) 169

Ostwald, Wolfgang (Leipzig), Zur Theorie der Genese von Fasern, II. Über die Genese von Hohlfasern (mit 12 Abb.) . . 181

Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. Main

Liesegang, Raphael Ed. (Frankfurt a. M.), Kolloidlehre im Jahre 1843 199

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.

Referate:

I. Grenzschichtforschung 201
II. Film- und Fadenforschung 201
III. Kolloidforschung 202
IV. Methoden, Apparate und Analyse. . 202
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie. 204
VI. Biochemie und Medizin. 204
VII. Technische Kolloidforschung 206

Bücherbesprechungen:

Fresenius, R., und A. Gehring, Einführung in die qualitative chemische Analyse 208
Kruyt, H. R., Inleidig tot de Physische Chemie, de Kolloidchemie in het bizonder voor Biologen en Medici 208
Schaefer, H., Elektrophysiologie. In zwei Bänden. II. Band: Spezielle Elektrophysiologie 208
Roeder, Fr., und O. Rehm, Die Cerebrospinalflüssigkeit. Untersuchungsmethoden und Klinik 209
Truttwin, H., Jahresberichte 1941 über Kunstseiden und Zellwollen 209
Ziegelmayer, Wilh., Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen. 3., erweiterte Auflage 209
Heiss, R., Fortschritte der Lebensmittelforschung. Arbeitsbericht über Lebensmittelfrischhaltung . . . 210

Patent-Teil

Mitteilung aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik, Aussig.

Kainer, F. (Krczil), Neuere Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Kontakten und Kontaktträgern (Fortsetzung) . 210

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift" werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Kainer, F., Neuere Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Kontakten usw.
Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Continua, VI und VII. Viskosität und chemische Konstitution mikromolekularer und makromolekularer Systeme.
Laguarta, Galvez E., Praxis der Bestimmung von Teilchenzahlen nach der Fluktuationsmethode.
Engelhardt, W. v., Zur Theorie der Thixotropie.
Ueberreiter, K., Über das thermische Verhalten mikro- und makromolekularer Stoffe und seine Abwandlungen.
Verstraete, E. O. K., Der Ionenaustausch an kolloidem Schwefel, I. und II.
Meyer, Karl A. G., Ergebnisse der Aerosolforschung in Wissenschaft und Technik 1932—1942, I. und II.
Kainer, Franz, Herstellung und Anwendung technischer Adsorptionsstoffe.
Skaupy, F., Dispersoidchemische Gesichtspunkte bei Sinterhartmetallen.
Gustavson, K. H., Die Natur der Formaldehyd-Verbindung der Eiweißkörper.
Scheele, W., M. Alfeis und L. Lahaye, Zur Kenntnis der Rheometrie organischer Gläser. I. Mitteilung.
Meyer, K. A. G., Ergebnisse der Aerosolforschung in Wissenschaft und Technik 1932 — 1942, II.
Zamboni, P., Die Strukturviskosität der Mucine und ein neuer Apparat zu ihrer Messung.
Spacu, G., und E. Popper, Refraktometrische Untersuchungen von drei Systemen aus Aluminiumnitrat und Natriumazetat, -tartrat oder -zitrat.
Bergold, G., Röhrchen und Meßzelle zur Ultrazentrifuge aus Superpolyamid.
Berger, A., Über kolloides Nickelhydroxyd.

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Beihefte" werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Erbring, H., S. Broese und H. Bauer, Rheologische Untersuchungen konzentrierter Suspensionen mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwendung bei der Papierveredlung.
Samec, M., Neuere Ergebnisse der Stärkeforschung, VIII.
Kruyt, H. R., und M. A. M. Klompé, Solkonzentration und Flockung beim AgJ-Sol.
Hamdi, H., Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus. Dispersoidchemische Beobachtungen an Graphitoxyd.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist 6—9 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

102. Band Februar 1943 Heft 2

Mitteilung aus dem Zentrallaboratorium der Wernerwerke der Siemens & Halske AG., Berlin.

Über die Oxydschichtbildung auf Aluminium, insbesondere auf Anoden von Elektrolytkondensatoren.

Von W. Herrmann (Berlin-Siemensstadt).

(Eingegangen am 23. Oktober 1942)

Einleitung.

Seit die elektrische Nachrichtentechnik vor allem für Netzanschlußgeräte große Kapazitäten forderte, hat man sich mit der technischen Anwendung der Aluminiumoxydschichten als Dielektrikum in Elektrolytkondensatoren beschäftigt. Grundsätzlich war die Verwendung von dünnen, anodisch gebildeten Oxydschichten auf Metallen, insbesondere auf Aluminium und Tantal, in elektrolytischen Gleichrichtern und Kondensatoren bereits seit langer Zeit bekannt. Die Aufgabe bestand nun aber darin, große Kapazitäten genügender Konstanz und Spannungsfestigkeit zu schaffen. Diese Gesichtspunkte zwangen dazu, sich mit der Physik und Chemie der Entstehungsbedingungen dieser Schichten eingehend zu befassen.

Als wichtigste Fragen ergaben sich die folgenden:

1. In welcher Art erfolgt der Stromdurchgang und Materietransport durch die Aluminiumoxydschicht?
2. In welcher Form erfolgt die Bildung der Oxydschicht? Wie groß ist der Einfluß der Entstehungsbedingungen, insbesondere des zur anodischen Bildung verwendeten Elektrolyten, auf die Art der entstehenden Schicht?
3. Wie sind die elektrischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oxydschicht mit ihrem Bau verknüpft?

Für die Beantwortung der obigen Fragen ist die chemische Natur und die Struktur der Oxydschicht von großer Bedeutung, deren Besprechung daher an den Anfang gestellt werden soll.

Überblick über die wichtigsten Aluminiumoxyde.

Chemische Zusammensetzung.

Außer dem bekannten stöchiometrischen Aluminiumoxyd: Al_2O_3 haben E. Baur und R. Brunner (1) aus Abkühlungsversuchen auf das Vorhandensein eines Suboxyds der Formel Al_8O_9 geschlossen. Ob die Bildung einer derartigen Verbindung auch bei normaler Temperatur möglich ist und ob diese Verbindung intermediär bei der Entstehung von Oxydschichten auftritt, ist noch nicht geklärt.

Abgesehen von diesem Suboxyd sind nur Oxyde der Formel Al_2O_3 und eine Reihe von Oxydhydraten bekannt.

Modifikationen von Aluminiumoxyd.

In Tabelle I ist ein Überblick über die bekannten Strukturen des Aluminiumoxyds mit Angabe ihrer Dichte, ihres Molvolumens und ihrer Umwandlungstemperaturen gegeben. Es gibt kubische Strukturen, linke Spalte der Tabelle I, und hexagonale Strukturen, rechte Spalte der Tabelle I. Von allen Modifikationen ist der Korund, das α-Al_2O_3, die bekannteste. Korund weist die höchste Dichte auf und ist die stabilste Modifikation, in welche die meisten anderen Modifikationen bei bestimmten Temperaturen übergehen.

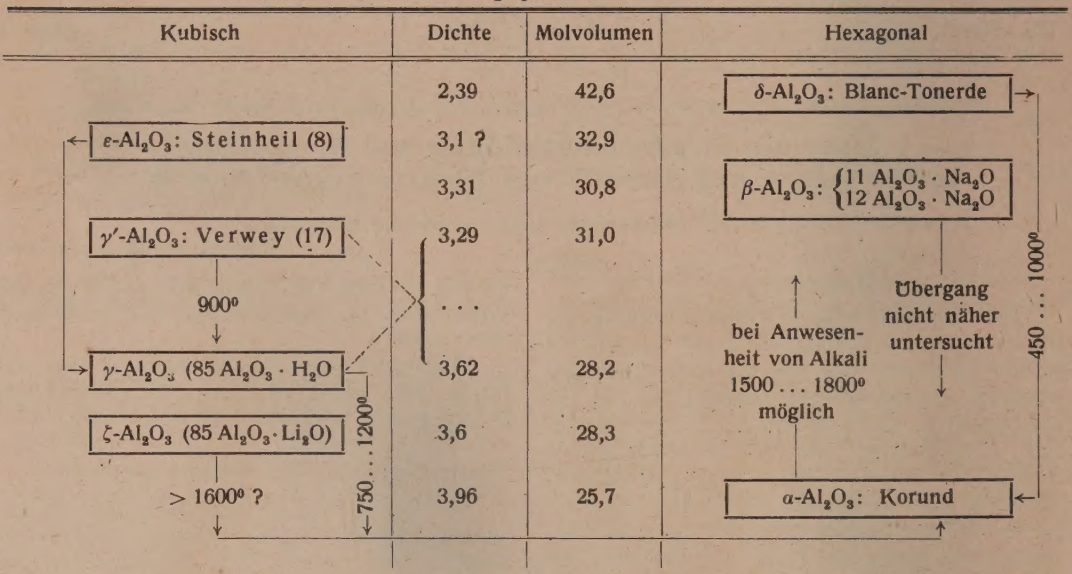
Für unsere Oxydschichten spielt das kubische γ-Aluminiumoxyd die weitaus größte Rolle und wird daher eingehend besprochen. Die übrigen Modifikationen sind weniger gut definiert. Sie sind zum Teil nur bei Anwesenheit geringer Mengen Fremdbestandteile beständig. Es besteht daher noch keine einheitliche Meinung darüber, ob es sich überhaupt um reine Aluminiumoxyde handelt oder ob Verbindungen von Aluminiumoxyd mit Fremdbestandteilen vorliegen. Da dies bei mehreren Aluminiumoxyden unabhängig voneinander festgestellt wurde, erscheint der Schluß berechtigt, daß alle Oxyde außer Korund nur durch geringe Mengen Fremdbestandteile stabilisiert werden, und daß erst durch diese Fremdbestandteile die große Vielseitigkeit der Oxyde zustande kommt.

Das hexagonale β-Al_2O_3 ist nur bei Anwesenheit von Alkali beständig und besteht nach R. R. Ridgway, A. A. Klein und W. M. J. O'Leary (2) und nach C. A. Beevers und S. Brohult (3) aus Alkalialuminat. Als ebenfalls hexagonales δ-Al_2O_3 werden zwei Oxyde bezeichnet; das eine nach W. Biltz (4), von N. Parravano und V. Montoro (5) stammend

Kolloid-Z.
20-13-102-2

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Tabelle I. Al_2O_3-Modifikationen.



(Blanc-Tonerde), das andere von H. B. Weiser und W. O. Milligan (6) stammend, das jedoch nach R. Fricke (7) mit Böhmit $Al_2O_3 \cdot 1\,H_2O$ identisch ist. Ein kubisches ε-Al_2O_3 wurde von A. Steinheil (8) in der Luftoxydschicht vermutet, was aber nach neueren Untersuchungen von E. Belwe (9) nicht haltbar ist.

Bau von γ-Aluminiumoxyd.

Das von F. Ulrich (10) zuerst beschriebene γ-Aluminiumoxyd entsteht aus Hydroxyden, Oxydhydraten oder anderen Aluminiumsalzen durch thermische Umwandlung, die von W. Biltz (4) sowie von T. Nakai und J. Fukami (11) näher untersucht wurde. Es ist die einzige Modifikation, die bisher mit Sicherheit häufig bei Aluminiumoxydschichten auf Aluminium festgestellt wurde. Die Eigenschaften von γ-Aluminiumoxyd, wie Dichte, Wärmeinhalt, Teilchengröße, Hygroskopizität, sind stark von der Dar-

Tabelle II. Gitterstruktur von γ-Aluminiumoxyd.

	Spinell	γ-Aluminiumoxyd	γ-Aluminiumoxyd	γ-Aluminiumoxyd
	$MgO \cdot Al_2O_3$	[1] Al_2O_3	[2] Al_2O_3	[3] Al_2O_3
		nach Rinne (12)	nach Hägg (13) Verwey (14)	nach Kordes (15)
		Sauerstoff im Überschuß auf Zwischengitterplätzen	Kationenleerstellen bei normaler Sauerstoffbesetzung	wie [2] mit Alkali- bzw. Wasserstoffionen
		Kationen		
normale Gitterplätze	24	24	24	24
Aluminium	16 (8 Al_2O_3)	24 (12 Al_2O_3)	$21\frac{1}{3}$ ($10\frac{2}{3}$ Al_2O_3)	21 ($10\frac{1}{2}$ Al_2O_3) *)
Magnesium	8 (8 MgO)	—	—	—
Wasserstoff	—	—	—	1 ($\frac{1}{2}$ H_2O) *)
Leerstellen	—	—	$2\frac{2}{3}$	2
		Sauerstoff-Anionen		
normale Gitterplätze	32 (8 Al_2O_3 + 8 MgO)	32 } 12 Al_2O_3	32 ($10\frac{2}{3}$ Al_2O_3)	32 ($10\frac{1}{2}$ Al_2O_3) + $\frac{1}{2}$ H_2O)
Überschußplätze	—	4 }	—	—

*) Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Zusammensetzung 10,5 $Al_2O_3 \cdot 0{,}5\,H_2O$ und ändern sich bei Verdopplung der Kantenlänge der Elementarzelle entsprechend.

20-13-102-2

stellungsart abhängig. Es wurden Dichtewerte von 3,29 bis 3,62 gefunden, wobei W. Biltz (4) den Wert von 3,42 für am zuverlässigsten hält.

Über den Aufbau von γ-Aluminiumoxyd unterrichtet Tabelle II. Es besitzt ein Spinellgitter, in dem die sonst von Magnesiumionen besetzten Gitterpunkte durch eine entsprechende Menge von Aluminiumionen besetzt sind. Nach der älteren Annahme von F. Rinne (12) (Tabelle II unter [1]) werden sämtliche Magnesiumplätze des Spinells im γ-Aluminiumoxyd durch Aluminium ersetzt. Da an Stelle des zweiwertigen Magnesiums das dreiwertige Aluminium tritt, entsteht hierdurch ein Sauerstoffüberschuß im Gitter.

Nach der neueren Annahme von G. Hägg (13) sowie E. J. W. Verwey (14) sind dagegen nur so viele Aluminiumionen zusätzlich ins Spinellgitter eingetreten, daß die Anzahl der Sauerstoffanionen des Spinells den Sauerstoffanionen des γ-Oxyds entspricht. Dadurch bleiben Gitterpunkte im Spinellgitter unbesetzt, und zwar $2^2/_3$ Kationenleerstellen auf 24 normale Kationengitterplätze, von denen $21^1/_3$ durch Aluminiumionen besetzt sind. Die 32 Anionengitterplätze bleiben durch Sauerstoff völlig besetzt. Diese Annahme konnte durch Dichtemessungen als richtig nachgewiesen werden.

Hierauf aufbauend führt E. Kordes (15) die Vorstellung ein, daß nicht $21^1/_3$ Aluminiumionen, sondern nur 21 Aluminiumionen vorhanden sind und daß ein Teil der Leerstellen durch Alkali- oder Wasserstoffionen besetzt sind. Es ergab sich nämlich, daß geringe Mengen Alkalioxyd oder geringe Mengen Wasser vom γ-Aluminiumoxyd sehr intensiv festgehalten werden. Die Wassermenge beträgt unter 1 Proz. Dem γ-Aluminiumoxyd wäre nach der Anschauung von Kordes die Formel:

$$10{,}5\ Al_2O_3 \cdot 0{,}5\ H_2O$$

bzw. bei verdoppelter Kantenlänge der Elementarzelle:

$$85\ Al_2O_3 \cdot 1\ H_2O$$

zuzuschreiben. Eine von H. B. Barlett (16) beschriebene und als ζ-Aluminiumoxyd bezeichnete Modifikation ist offenbar auch ein γ-Aluminiumoxyd, das infolge der Stabilisierung durch Lithiumoxyd in besonders gut kristalliner Form auftritt. Es enthält 0,35 Proz. Lithiumoxyd und unterscheidet sich vom γ-Aluminiumoxyd dadurch, daß es auf 10,5 bzw. 85 Al_2O_3 an Stelle von 0,5 bzw. 1 H_2O einen Gehalt von 0,5 bzw. 1 Li_2O aufweist. Der Umwandlungspunkt ist hierdurch nach höheren Temperaturen verschoben. Während γ-Aluminiumoxyd bei 750 bis 1200° in α-Aluminiumoxyd übergeht, ist ζ-Aluminiumoxyd bis 1600° beständig.

Im γ-Aluminiumoxyd, wie es bei der Entwässerung von Hydraten gefunden wurde, ist eine gewisse Regelmäßigkeit bezüglich der Verteilung der Leerstellen vorhanden. Als Abart des γ-Oxyds wurde von E. J. W. Verwey (17) bei der anodischen Oxydation eine neue Struktur gefunden und als γ'-Aluminiumoxyd bezeichnet. Hier sind die Leerstellen nicht regelmäßig, sondern rein statistisch verteilt. Bei 900° geht γ'-Aluminiumoxyd in γ-Aluminiumoxyd über.

Oxydhydrate von Aluminium.

Häufig wurde die Vermutung ausgesprochen, daß sich bei der anodischen Schichtbildung Oxydhydrate bilden. E. Schmid und G. Wassermann (19) fanden bei einer eingehenden Strukturuntersuchung keine Andeutung der Struktur eines der bekannten Hydrate. Lediglich bei sekundären Umwandlungen der Oxydschicht, bei der Quellung in Wasserdampf, konnte das Strukturbild des Monohydrats der γ-Reihe: des Böhmits: $Al_2O_3 \cdot 1\ H_2O$ festgestellt werden. Das Monohydrat der α-Reihe, der Diaspor, und die Trihydrate der γ-Reihe, der Hydrargillit und der Bayerit, konnten bisher an Oxydschichten auf Aluminium nicht festgestellt werden.

Eigenschaften der Aluminiumoxyde.

Für unsere Fragestellung interessieren neben den bisher schon besprochenen insbesondere die elektrischen Eigenschaften der oben beschriebenen Verbindungen. Im Schrifttum ist jedoch hierüber wenig bekannt. Über die elektrische Leitfähigkeit liegen Untersuchungen vor, wie z. B. die Messungen von W. Hartmann (20), K. Werner (21) und H. E. White (22), die aber für uns nicht ohne weiteres verwendbar sind, da sie sich stets auf α-Aluminiumoxyd und auf andere als die bei uns vorhandenen Temperatur- und Feldstärkebereiche beziehen. Die elektrische Leitfähigkeit von γ- bzw. γ'-Aluminiumoxyd wurde von E. J. W. Verwey (23) berechnet und hierbei ausreichende Übereinstimmung mit den praktisch gefundenen Werten an anodisch hergestellten Oxydschichten festgestellt.

Die Dielektrizitätskonstante des α-Aluminiumoxyds wurde sowohl durch Messung an Mineralien (Rubin, Saphir) als auch an Oxydpulvern zu etwa $\varepsilon_r = 12$ ermittelt (24). Merkwürdig ist ein Absinken des Wertes nach längerem Glühen des Oxydpulvers. Eine direkte Messung am γ-Aluminiumoxyd ist uns nicht bekannt. An

anodischen Oxydschichten finden A. Güntherschulze und H. Betz (25) einen ε_r-Wert von ungefähr 7,5; W. G. Burgers und Mitarbeiter (18) von 8,2.

Zur Untersuchung der Oxydschichten auf Aluminiumoberflächen sind eine Reihe von Verfahren ausgearbeitet worden, die vom Verfasser an anderer Stelle (34) zusammengestellt sind. Meist erwies es sich als notwendig, die Oxydschicht von der Aluminiumunterlage zu trennen.

Bildung von Oxydschichten auf Aluminiumoberflächen.

Als Grund für die Bildung zusammenhängender dichter Oxydschichten auf Aluminiumoberflächen wird häufig die Feststellung von N. B. Pilling und R. E. Bedworth (26) angeführt, daß das Molvolumen von Aluminiumoxyd größer ist als dasjenige von Aluminium (27). Hierdurch ist zwar die mechanische Voraussetzung für die Entstehung zusammenhängender Oxydschichten, aber noch keine physikalisch-chemische Begründung gegeben. Für diese scheint uns eine von E. Pietsch und E. Josephy (28) durchgeführte topochemische Betrachtung wichtig. Hiernach ist die starke Bindungsenergie im Aluminiumgitter, welche die Ionisierungs- oder Hydratisierungsenergie des Aluminiums überwiegt, der Hauptgrund dafür, daß bei der großen Affinität von Aluminium zu Sauerstoff sich kein rostartig abbröckelnder Überzug bildet, sondern eine homogene Schicht entsteht. Beispielsweise wäre bei Eisen mit dem Volumverhältnis 2,06 die Entstehung dichter Überzüge noch wahrscheinlicher als bei Aluminium mit dem Verhältnis 1,28. Wird der Zusammenhalt des Aluminiumgitters gestört, z. B. durch Amalgamierung, so ist bekanntermaßen die Bildung einer zusammenhängenden Oxydschicht nicht mehr möglich. Es entstehen Ausblühungen von Aluminiumoxyd, die als gewachsene Tonerde oder Fasertonerde bezeichnet werden.

Als wichtigste Bildungsarten der Oxydschicht auf Aluminium sind die thermische und anodische Bildung anzusehen. Die chemische Bildung, die für den Korrosionsschutz des Aluminiums eine gewisse technische Bedeutung hat, soll hier außer Betracht bleiben.

Thermische Bildung von Oxydschichten.

Die auf Aluminiumflächen normalerweise stets vorhandene Oxydschicht, die Luftoxydschicht, ist durch Reaktion der Aluminiumoberfläche mit dem Sauerstoff der Luft zustande gekommen. Durch Steigerung der Reaktionstemperatur erhöht sich die Schichtdicke sehr stark. In Tabelle III sind die von verschiedenen Verfassern angegebenen Schichtdicken aufgeführt. Während bei normaler Temperatur entstandene Schichten Dicken von 0,01 bis 0,04 μm aufweisen, wird bei höheren Temperaturen und genügend langen Bildungszeiten die Schichtdicke um eine Größenordnung erhöht.

Vernon (47) hat die Gewichtszunahme einer Aluminiumprobe in Abhängigkeit der Zeit verfolgt und festgestellt, daß die Schichtbildung in etwa 10 Tagen mit ungefähr 0,01 μm Dicke ihr Ende erreicht. Später treten, scheinbar unvermittelt und sprungartig einsetzend, weitere Gewichtszunahmen ein, die wieder nach einigen Tagen ihr Ende erreichen und nach 90 Tagen zu einer Schichtdicke von ungefähr 0,02 μm führen. Bei 600° C finden Pilling und Bedworth (26) ein Wachstum der Oxydschicht während etwa

Tabelle III. Schichtstärken der Luftoxydschicht.

Nr.	Verfasser	Oxydation		Bestimmungsmethode	Umrechnung		Schichtstärke
		Temp.	Zeit		Hilfsgröße	Wert	μm
1	Steinheil (8)	ca. 20°	30 Tage	Lichtdurchlässigkeit einer aufgedampften Al-Schicht	Dichte	3,1	0,04
2	Vernon (47)	20°	10 bis 90 Tage	Gewichtszunahme der Al-Probe	Dichte	3,9	0,01 — 0,02
3	eigene Messung	20°	normale Al-Folie	Oxydschichtablösung im trokkenen HCl-Strom	Dichte	3,4	0,04
4	eigene Messung	20°	normale Al-Folie	Kapazitätsmessung in Borsäure-Elektrolyten; 50 Hz, 20°	Dielektrizitätskonstante	8	0,004
5	Preston und Bircumshaw (48)	450°	1,5 h	Oxydschichtablösung im trokkenen HCl-Strom	Dichte	3,6	0,015
6	Pilling und Bedworth (26)	600°	80 bis 900 h	Gewichtszunahme der Al-Probe: 0,045 mg/cm²	Dichte	3,4	0,2 — 0,3
7	Steinheil (8)	?	?	Ablösung in wässeriger HCl-Lösung	?	?	0,4

80 Stunden bis 0,2—0,3 μm. Die Schichtdicke bleibt während der weiteren Beobachtungszeit bis 900 Stunden konstant.

Die auf diese Weise entstandenen Oxydschichten sind keineswegs in ihrer Gesamtheit als homogene, die Aluminiumoberfläche dicht bedeckende Schichten anzusehen. U. R. Evans (29) hat vermutet, daß sich zwischen dem Aluminium und der homogenen Oxydschicht eine Zwischenzone von mit Aluminium durchsetztem Aluminiumoxyd befindet. Durch Messung der Kapazität in einem Borsäure-Elektrolyten ergab sich entsprechend Tabelle III, Messung Nr. 4, daß sich für den dichten, dielektrisch wirksamen Teil der Luftoxydschicht nur etwa der zehnte Teil der gesamten Schichtdicke errechnet. Es ist hierbei zu berücksichtigen, daß die Voraussetzung der Schichtdickenberechnung aus der Kapazitätsmessung, nämlich das Vorliegen einer homogenen, planparallelen Schicht nicht streng erfüllt ist. Aus den Messungen von Chr. Wachenhusen (30) in unserem Laboratorium ergibt sich vielmehr, daß das Ersatzschaltbild einer in einen Elektrolyten tauchenden, mit Aluminiumoxyd bedeckten Anode (s. Fig. 1) äußerst verwickelt ist. Da für die vorliegende Betrachtung größenordnungsmäßige Werte genügen, kann jedoch die obige Voraussetzung in erster Annäherung gelten. Die Messungen führen zu der Annahme, daß zwei Oxydschichten vorhanden sind, die wir als dielektrische oder Grundschicht und elektrolytdurchlässige oder poröse Schicht unterscheiden wollen.

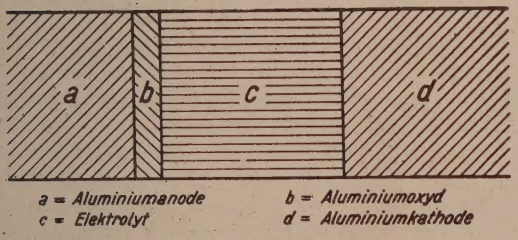


Fig. 1. Grundsätzlicher Aufbau eines Elektrolytkondensators.

Über die Grundlagen sämtlicher bisheriger Berechnungen der Schichten ist hier jedoch noch folgendes zu sagen. Es wurde stets die Annahme gemacht, daß der Berechnung die geometrische Oberfläche der betreffenden Aluminiumprobe zugrunde gelegt werden kann. In Wirklichkeit weisen alle Materialoberflächen Unebenheiten auf, die in der Größenordnung mindestens der dünnen Schichten liegen können und somit den berechneten Wert der Schichtdicke fälschen können. Die Schichtdicke d wird aus dem ermittelten Aluminiumoxydgewicht G, bei sämtlichen Messungen außer Nr. 4, entsprechend der Beziehung

$$d = \frac{G}{\gamma F}$$

berechnet (γ: spezifisches Gewicht von Al_2O_3 = 3,4 g/cm³, F: Oberfläche der Aluminiumprobe). Bei erhöhtem F wird eine kleinere Schichtdicke erhalten. Umgekehrt wird bei der Berechnung der Schichtdicke aus der Kapazität C (Messung Nr. 4 der Tabelle III) entsprechend der Beziehung

$$d = \frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot F}{C}$$

(ε_r: Dielektrizitätskonstante von $Al_2O_3 \approx 8$; ε_0: Dielektrizitätskonstante des leeren Raumes $= 0{,}0886 \cdot 10^{-12}$ F/cm) bei erhöhtem F eine größere Schichtdicke erhalten. Liegt also physikalisch eine größere Oberfläche vor als die den bisherigen Rechnungen zugrunde gelegte geometrische Oberfläche, so nähern sich die Werte für die Gesamtschicht und die dielektrische Schicht einander. Eine genaue Entscheidung über die wahre Schichtdicke ist z. Z. nicht möglich. Sie wird erleichtert, wenn Messungen an Aluminiumproben mit veränderter Oberflächengröße vorliegen. Es ist in diesem Zusammenhang erwähnenswert, daß zur Erhöhung der Kapazität von Elektrolytkondensatoren ganz außerordentliche Vergrößerungen der Aluminiumoberflächen bis auf den vielfachen Wert der geometrischen Oberfläche mit Hilfe chemischer und elektrolytischer Verfahren erreicht wurden (31).

Es läßt sich auf Grund des heutigen Standes auch noch nicht entscheiden, in welcher Art und Weise die beiden Schichten, die dichte dielektrische Grundschicht und die durchlässige poröse Schicht, zueinander angeordnet sind. Auf Grund der später noch zu besprechenden Ergebnisse an anodischen Oxydschichten liegt es nahe, einen Aufbau entsprechend Fig. 2, Fall a anzunehmen: Zwischen der dielektrischen Oxydschicht und Luft ist eine zerklüftete poröse Oxydschicht vorhanden, die bei der Kapazitätsmessung vom Elektrolyten durchdrungen wird. Auf Grund der Evansschen Ansicht ist andererseits von der Aluminiumseite her eine Zwischenschicht vorhanden, in welcher das Aluminium nur zum Teil in Aluminiumoxyd übergegangen ist (Fig. 2, Fall b).

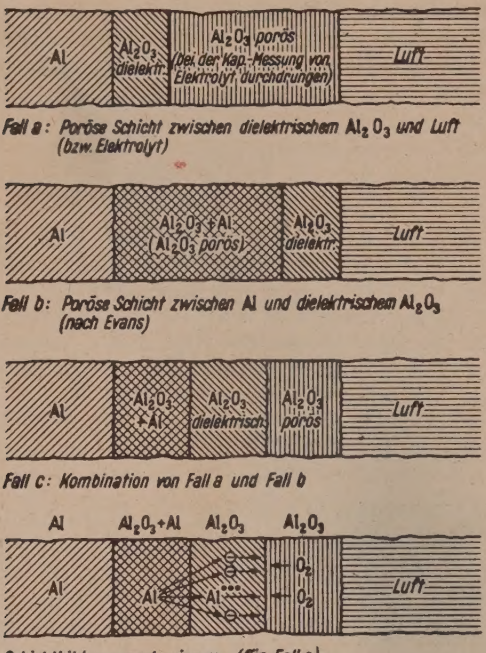


Fig. 2. Aufbauschema der Luftoxydschicht.

Wachstum der Luftoxydschicht.

Auf Grund einer von Pilling und Bedworth (26) geäußerten Ansicht nahm man früher allgemein an, daß bei der Bildung von Oxyden auf Metallen gasförmiger Sauerstoff von außen durch die Oxydschicht wandert und an der Grenzfläche Metall/Oxyd mit dem Metall unter Oxydbildung reagiert. In neuerer Zeit hat sich auf Grund der von W. Schottky, B. Gudden (32) und C. Wagner (33) geprägten Anschauungen über die Struktur der Halbleiter demgegenüber die Vorstellung durchgesetzt, daß in Oxyden eine Wanderung von Metallkationen und Elektronen erfolgt. Zur Beantwortung dieser Frage für die Bildung der Luftoxydschicht ist die Struktur der Grundschicht von entscheidender Bedeutung. Zwar lassen Strukturaufnahmen wegen der wenig ausgeprägten Interferenzen noch keinen sicheren Schluß zu, jedoch deutet die Tatsache, daß beim Erhitzen der Schicht stets γ-Aluminiumoxydstrukturen entstehen, darauf hin, daß mindestens eine Vorstufe dieser Modifikation vorliegt. Für das γ-Oxyd ist nun eine Wanderung von Aluminiumionen sowie von Elektronen über die stöchiometrisch bedingten Leerstellen des Gitters sehr gut vorstellbar. Die Wanderung der Aluminium-

Tabelle IV. Formierungsverlauf in verschiedenen Elektrolyten.

	Klasse 1	Klasse 2	Klasse 3
Elektrolyte	HCl, NaOH	H_2SO_4, $(COOH)_2$, H_2CrO_4	H_3BO_3, Zitronensäure
Ionenbildung	$Al \rightarrow Al''' + 3\ominus$	$Al \rightarrow Al''' + 3\ominus$	$Al \rightarrow Al''' + 3\ominus$
Teilvorgang 1	$Al''' + n\,H_2O \downarrow Al'''(H_2O)_n$	$2\,Al''' + 3\,H_2O + 3\,SO_4'' \downarrow \boxed{Al_2O_3} + 3\,H_2SO_4$	$2\,Al''' + 6\,H_4BO_4' \downarrow \boxed{Al_2O_3} + 6\,H_3BO_3 + 3\,H_2O$
Teilvorgang 2	—	$Al''' + x\,H_2O + y\,SO_4'' \downarrow \boxed{Al(OH)_x(SO_4)_y} + x\,H^+$	$R' \rightarrow R + \ominus$ $2\,R + H_2O \rightarrow 2\,HR + O$
Elektrodenvorgang	Bildung von löslichen Al-Salzen	1. Entstehung einer Al_2O_3-Schicht 2. Bildung von basischen Al-Salzen	1. Entstehung einer Al_2O_3-Schicht 2. Bildung von O_2
Elektrodenteilspannung 1	etwa —1,3... +2 V	etwa +2... +60 V Spannungsanstieg durch Al_2O_3-Bildung solange Feldstärke >10 MV/cm	etwa +2... +(100...1500) V Spannungsanstieg durch Al_2O_3-Bildung
Elektrodenteilspannung 2	—	Spannung konstant	Kein weiterer Spannungsanstieg wegen „Funkenspannung“
Zeitlicher Verlauf	$Al'''(H_2O)_n \sim \int I \cdot dt$	$Al_2O_3 \sim U$ $Al(OH)_x(SO_4)_y + Al'''(H_2O)_n \sim \int I \cdot dt$	$Al_2O_3 \sim \int I \cdot dt \sim U$

ionen gleichzeitig mit der entsprechenden Menge freier Elektronen ist thermisch bedingt und daher außerordentlich stark temperaturabhängig.

Anodische Bildung von Oxydschichten.

Bezüglich ihres Einflusses auf die anodischen Vorgänge von Aluminium lassen sich die Elektrolyte in 3 Klassen einteilen (siehe Tabelle IV):

Klasse 1: Elektrolyte ohne Schichtbildungsvermögen.

Klasse 2: Elektrolyte mit Schichtbildungsvermögen für durchlässige Oxydschichten.

Klasse 3: Elektrolyte mit Schichtbildungsvermögen für dielektrische Schichten.

Die Zuordnung eines Elektrolyten in eine der obigen Klassen wird durch seine Zusammensetzung, insbesondere die Art des Anions und des Lösungsmittels sowie seine Konzentration bedingt. Außerdem sind dafür auch die äußeren Bedingungen maßgebend, unter denen die Schichtbildung verläuft, also die Temperatur und die angewandten elektrischen Bedingungen. Es sei hier nur angedeutet, daß bei Verwendung anderer Anodenmetalle als des hier ausschließlich besprochenen Aluminiums die Elektrolyte ihren Charakter zum Teil vollständig verändern. Über die Eigenschaften der Elektrolyte, die für ihr anodisches Verhalten maßgebend sind, werden sich in den folgenden Abschnitten verschiedene Gesetzmäßigkeiten ergeben.

Elektrolyte ohne Schichtbildungsvermögen (Klasse 1).

In diesen Elektrolyten, zu denen einerseits stark saure, andererseits alkalische Elektrolyte gehören, wirkt Aluminium als lösliche Anode und geht entweder in sauren Elektrolyten als Aluminiumkation: Al''' oder in alkalischen Elektrolyten als sauerstoffhaltiges Aluminatanion: AlO_2' oder AlO_3''' in Lösung. Die Spannung beträgt nur wenige Volt. Da derartige Elektrolyte nicht zur Schichtbildung führen, sollen sie hier nicht weiter besprochen werden; zu Einzelheiten wird auf einen Aufsatz des Verfassers an anderer Stelle (34) verwiesen.

Elektrolyte mit Schichtbildungsvermögen für dielektrische Schichten (Klasse 3).

Ungestörte Formierung. In diesen in Kondensatoren bevorzugt verwendeten Elektrolyten bildet sich während der Elektrolyse (Formierung) auf der Aluminiumanode, wie die grundlegenden Untersuchungen von Güntherschulze und seiner Schule (35) ergeben haben, eine homogene, isolierende Aluminiumoxydschicht. Daher verringert sich die Stromstärke mit fortschreitender Formierung sehr stark, die Spannung an der Anode steigt von wenigen Volt auf Werte, die je nach der angewandten Formierspannung bis 1500 V betragen können, und die elektrische Kapazität fällt von dem sehr hohen Wert der Luftoxydschicht von ungefähr 2 $\mu F/cm^2$ entsprechend der Dicke der entstehenden Oxydschicht auf 0,05 bis 0,005 $\mu F/cm^2$ und darunter. Die bei einem ungestörten Wachstum gebildete Aluminiumoxydmenge und der grundsätzliche Formierungsverlauf lassen sich aus der hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge berechnen, wie demnächst an anderer Stelle ausgeführt werden soll.

Bei der Frage nach dem Reaktionsmechanismus des Formierungsvorganges ist wieder wie bei der Luftoxydschicht die Art des Materiedurchtritts durch die Oxydschicht wesentlich. Bei Strukturuntersuchungen, beispielsweise von W. G. Burgers, A. Claassen und J. Zernike (18), wurde festgestellt, daß γ-Aluminiumoxyd oder γ'-Aluminiumoxyd die weitaus am meisten auftretende Modifikation ist. Ausnahmen hiervon konnten von uns bei der Formierung von künstlich aufgerauhten Aluminiumanoden und bei zu sehr hohen Spannungen getriebenen Formierungen festgestellt werden. In einigen Fällen weist das Strukturbild auf Korund hin, in anderen Fällen konnten die festgestellten Interferenzen bisher keiner bekannten Struktur zugeordnet werden. Sieht man von diesen noch nicht restlos geklärten Fällen ab, bei denen außerdem die Wahrscheinlichkeit sekundärer thermischer Umwandlungen vorliegt, so ergibt sich als wahrscheinlichster Grundvorgang auch hier die Wanderung von Aluminiumionen über die Leerstellen des γ-Aluminiumoxydgitters (siehe Fig. 3, Gebiet 1). Die Aluminiumionen entstehen aus den Aluminiumatomen der Aluminiumanode durch Ionisation. Die hierbei freiwerdenden Elektronen vermitteln die Weiterleitung des Stromes durch das Aluminium. Der eigentliche Schichtbildungsvorgang ist vom Ionisationsvorgang räumlich getrennt und verläuft an der Grenzfläche Aluminiumoxyd/Elektrolyt durch Reaktion der Aluminiumionen mit den Anionen des Elektrolyten. Das Kennzeichen gut schichtbildender Elektrolyte ist somit die Eigenschaft der Anionen, mit den Aluminiumionen eine chemische Reaktion unter Bildung von Aluminiumoxyd zu geben. Aus Untersuchungen der Formierung in einer großen Zahl von Elektrolyten ist erfahrungsmäßig bekannt, daß hierzu Anionen schwacher Säuren, wie insbesondere Borsäure sowie Zitronensäure und

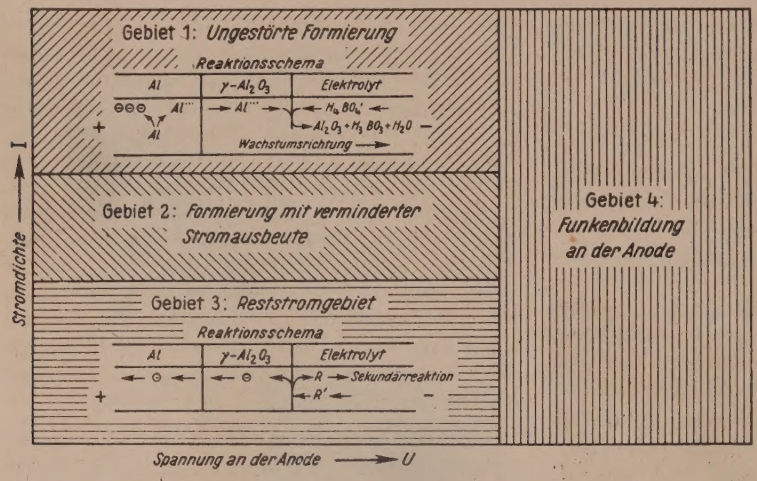


Fig. 3. Schematische Darstellung der Reaktionsverläufe bei der Formierung von Aluminium in Elektrolyten mit Schichtbildungsvermögen für dielektrische Schichten.

andere schwache organische Säuren besonders geeignet sind. Es ist wahrscheinlich, daß die Größe des Anions und das Vorhandensein von OH-Gruppen in diesem Anion — vielleicht wegen der Bildung komplexer Zwischenprodukte — wichtig ist. Bei Borsäure kann auf Grund neuerer Untersuchungen das Auftreten von Anionen der Formel H_4BO_4' durch Entstehung und Dissoziation einer hydratisierten Borsäure H_5BO_4 angenommen werden, wie sie den schematischen Formeln der Fig. 3 zugrunde gelegt sind.

Als Folge dieser Auffassung der Formierung muß die Oxydschicht von innen nach außen wachsen. Bei den hier besprochenen Elektrolyten der Klasse 3 sind über diese Frage noch keine ausreichenden Untersuchungen bekannt. Von S. Wernick (36) liegen Untersuchungen für Elektrolyte der Klasse 2 vor. Da später noch bewiesen wird, daß die Schichtbildung in Klasse 3 nach denselben Gesetzen verläuft wie der erste Teil der Schichtbildung in Klasse 2, können diese Untersuchungen hier herangezogen werden. Hiernach wachsen tatsächlich die Schichten im ersten Stadium eindeutig nach außen in Richtung zum Elektrolyten.

Bei praktischen Formierungen ergeben sich stets Abweichungen vom idealen Verhalten. Als Ursache wurde in erster Linie erkannt, daß neben der besprochenen Hauptreaktion andersartige Reaktionsverläufe stattfinden, welche zu der eigentlichen Schichtbildung nichts beitragen. Dazu kommt, daß der spezifische Widerstand der Schicht wahrscheinlich nicht unabhängig von der Schichtdicke ist. Die Erscheinungen lassen sich übersichtlich darstellen, wenn entsprechend Fig. 3 die gesamten Formiererscheinungen in einem Stromspannungsdiagramm in verschiedene Gebiete eingeteilt werden.

Formierung mit verringerter Stromausbeute. Das Gebiet 1 der ungestörten Formierung wird bei im Laufe der Formierung kleiner werdender Stromdichte verlassen und das Gebiet 2 erreicht, in dem die Ausbeute der Formierung wesentlich geringer wird. Die Abhängigkeit der Stromausbeute von der Stromdichte ist sehr groß und führt dahin, daß überhaupt keine Formierung zustande kommt, wenn von Anfang an zu kleine Anfangsströme verwendet werden. Günther-Schulze (37) hat diese Erscheinung näher untersucht und den Begriff der Anspringstromdichte eingeführt, das ist die Mindeststromdichte, die zum Zustandekommen einer Formierung unbedingt erforderlich ist.

Der Grund für die starke Stromdichteabhängigkeit des Formierungsvorganges kann vielleicht in folgender Überlegung erblickt werden. Für den Durchtritt von Aluminiumionen durch das Aluminiumoxydgitter ist eine sehr hohe Feldstärke von mindestens etwa 10 MV/cm erforderlich. Sinkt die Feldstärke unter diesen Wert, so kommen vorwiegend Elektronenströme zustande, die aber kein Wachstum der Oxydschicht hervorbringen können. Bei Verkleinerung der Formierungsstromdichte verringert sich die an der Schicht vorhandene Feldstärke, jedoch weniger als proportional, da der Schichtwiderstand mit fallender Feldstärke größer wird. Die Stromausbeute der Formierung kann durch das Verhältnis von schichtbildendem Ionenstrom zu nicht schichtbildendem Elektronenstrom ausgedrückt werden.

In diesem Zusammenhang kann der Bemerkung von T. P. Hoar und L. E. Price (38) zugestimmt werden, welche die schlechte Ionenleitfähigkeit des Aluminiumoxyds — allerdings nur bei Feldstärken unter 10 MV/cm — für die Stabilität der auf Aluminium gebildeten Oxydschicht überhaupt verantwortlich machen. Hier ist

außerdem der tiefere Grund für die Stabilität der Oxydschicht auf Aluminium und für zahlreiche technische Anwendungen des Aluminiums und insbesondere für die großen Vorteile von Aluminiumoxyd in der Elektrotechnik als Dielektrikum in Elektrolytkondensatoren zu sehen.

Reststrom. Die wesentlich größere Durchlässigkeit von Aluminiumoxyd für Elektronenströme hat zur Folge, daß auch nach praktisch beendigter Formierung im Gebiet 3 der die Schicht durchfließende Gleichstrom nicht auf den Wert 0 zurückgeht, sondern stets noch einen endlichen Wert, den Reststrom, beibehält. Da der Stromabfall am Ende der Formierung bei kleinem Strom sehr langsam erfolgt, ist im Einzelfall nicht leicht zu entscheiden, ob der wahre Reststrom schon erreicht ist. Mit der Erreichung des Reststromgebietes ist die Bildung der Oxydschicht auf der Aluminiumanode abgeschlossen. Die Kapazität bleibt praktisch konstant und das Arbeitsgebiet der Elektrolytkondensatoren während ihres Betriebes ist erreicht. Der Reststrom kann allerdings bei dem heutigen Stand unserer Kenntnisse noch nicht völlig gedeutet werden. Sicher ist, daß der in normalen Fällen beobachtete Reststrom verschiedene Komponenten hat. Zu berücksichtigen ist zunächst die große Abhängigkeit des Reststroms von der Reinheit der Aluminiumanode, wie sie Fig. 4 nach Messungen von R. Gadeau (39) zeigt. Durch die Anwesenheit von Fremdbestandteilen in der Anode, vorzugsweise von Eiseneinschlüssen als Al_3Fe, entstehen Inhomogenitäten in der Oxydschicht, über die ein erhöhter Strom zustande kommt. In ähnlicher Weise wirken Verunreinigungen im Elektrolyten. Die stärkste Wirkung zeigen Halogenionen. Wie Untersuchungen des Verfassers zusammen mit

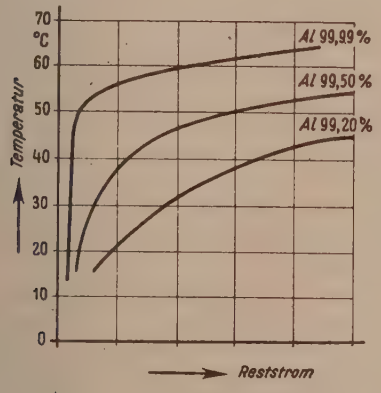


Fig. 4. Reststrom eines Elektrolytkondensators in Funktion der Temperatur mit der Aluminiumreinheit als Parameter (nach R. Gadeau).

W. Prang (40) gezeigt haben, ergeben in wässerigen Lösungen schon Konzentrationen von 0,0002 Proz. Cl eine merkliche Erhöhung des Reststromes. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß sekundäre Wirkungen durch anodisch abgeschiedenes Chlor eine große Bedeutung haben.

Viel beachtet wurde die starke Abhängigkeit des Reststromes von der an der Anode herrschenden Feldstärke. Der bei längerem Betrieb der Aluminiumanode an Gleichspannung stark abgeklungene Reststrom nimmt nach spannungsloser Lagerung beim Wiedereinschalten der Spannung zunächst höhere Werte an und fällt beim Betrieb an Spannung wieder ab. Wie Untersuchungen des Verfassers zusammen mit Chr. Wachenhusen (34) ergeben haben, ändert sich gleichzeitig die Kapazität und der Verlustfaktor. Beim Ausschalten und ebenso beim Wiedereinschalten erhöhen sich Kapazität und Verlustfaktor und nehmen gleichzeitig mit dem Abklingen des Reststroms wieder ihre alten Werte an.

Zur Erklärung dieser Erscheinung wurde vielfach angenommen, daß durch die Einwirkung des Elektrolyten auf die Oxydschicht eine teilweise Oxydschichtauflösung eintritt, und daß sich diese beim Wiedereinschalten zum Teil nachbilden muß. Diese Erklärung trifft für aggressive Elektrolyte und lange Ruhezeiten sicher zum Teil zu, befriedigt aber für die heute verwendeten, sehr inaktiven Elektrolyte und die kurzen Ruhezeiten nicht, in denen schon merkliche Reststromerhöhungen auftreten. Außerdem ist hiermit die Kapazitätsänderung beim Ausschalten nicht zu erklären.

Die Ursache kann entweder in Konzentrationsverschiebungen im Elektrolyten in der Nähe der Oxydschicht oder in Raumladungserscheinungen der Oxydschicht gesucht werden. Nach dem Reaktionsschema, das in Fig. 3 angegeben ist, wird ein Anion R′ des Elektrolyten entladen und das freigewordene Elektron wandert durch die Aluminiumoxydschicht hindurch. Eine Verringerung des Reststromes kann nun einerseits auf einer mangelnden Nachlieferung an Anionen R′, andererseits auf einer verringerten Wanderungsmöglichkeit der Elektronen in der Oxydschicht beruhen. Die Deutung durch die Anionenlieferung trägt dem zweifellos vorhandenen Einfluß des Elektrolyten Rechnung. Die erwähnte Kapazitätsänderung ist jedoch durch die Annahme einer geänderten Ladungsverteilung in der Oxydschicht zwangloser zu deuten.

Aus Fig. 5 ist die Kapazität, Schichtdicke und Feldstärke in Abhängigkeit der Formierspannung

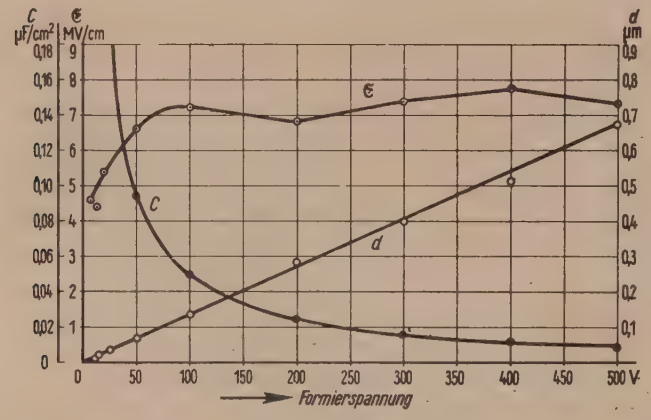


Fig. 5. Formierung von Reinaluminium in verdünnter Borsäure.
Spez. Kapazität C, Feldstärke 𝔈, Schichtstärke d in Abhängigkeit von der Formierspannung (Messungen an technischen Elektrolytkondensatoren).

ersichtlich. Die bei einer bestimmten Spannung bis zum Erreichen des Reststromes durchgeführte Formierung führt zu einer von der verwendeten Spannung im wesentlichen unabhängigen Endfeldstärke. Die Schichtdicke wird damit der Formierspannung direkt, die Kapazität ihr umgekehrt proportional. Eine genauere Besprechung dieser Zusammenhänge, insbesondere auch des abfallenden Astes der Feldstärke bei kleinen Spannungen, verbietet sich, weil noch nicht genügend Versuchsergebnisse vorliegen.

Funkenbildung an der Anode. Auch in Elektrolyten mit sehr gutem Schichtbildungsvermögen läßt sich die Spannung an der Anode und damit die Schichtdicke nicht beliebig steigern. Bei einer bestimmten Spannung, der Funkenspannung, ändert der anodische Vorgang seinen Charakter völlig und statt weiteren Schichtwachstums setzt Funkenübergang an der Anode ein (siehe Gebiet 4 von Fig. 3). Die Höhe der Funkenspannung, die Art der entstehenden Funken und das Verhältnis von Funkenstrom zu Formierstrom ist außerordentlich stark von Art und Konzentration des Elektrolyten abhängig.

Für das Zustandekommen der Funkenbildung kann man annehmen, daß die Wanderung von Aluminiumionen mit höherer Schichtdicke infolge des komplizierten Platzwechsels im γ-Aluminiumoxyd immer schwieriger wird, so daß die Schicht immer langsamer wächst und die Feldstärke an der Schicht ansteigt. Andererseits reichern sich die Elektronen auf der Elektrolytseite der Oxydschicht infolge von Anionenentladung an und verarmen ebenso auf der Aluminiumseite. Schließlich können infolge einer Verflachung der geradlinigen Feldverteilungskurve Elektronen unmittelbar durch die Oxydschicht hindurchtreten. Von Einfluß auf den Vorgang ist vor allem die Nachlieferung von Elektronen auf der Elektrolytseite. Übereinstimmend mit diesen Forderungen der Theorie wird praktisch gefunden, daß für die Höhe der Funkenspannung neben der Art des Anions insbesondere die Konzentration des Elektrolyten oder seine Leitfähigkeit maßgebend ist. Hohe Funkenspannungen geben verdünnte Lösungen der oben besprochenen schwachen Säuren, vor allem Borsäure und deren Salze. In engen Bereichen, d. h. für dieselbe Ionenart, dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Lösungsmittel, fanden Günther-Schulze (41) sowie W. Ch. van Geel (42) logarithmische Abhängigkeit der Funkenspannung von der Ionenkonzentration oder der elektrischen Leitfähigkeit des Elektrolyten. Der Elektrolyt mit seiner begrenzten Ionennachlieferung steuert somit als Vorwiderstand den Funkenübergang, wie es auch in ähnlicher Weise bei dünnen Quarzschichten gezeigt werden konnte.

In dünnflüssigen, vor allem wässerigen Elektrolyten setzt in einem schmalen Spannungsintervall, beginnend mit der Funkenspannung, eine sehr rasch sich steigernde Funkenbildung ein, die binnen kurzem zu einem völligen Ende der Spannungssteigerung und somit auch des Schichtwachstums führt. Günther-Schulze (41), der als erster die oben beschriebene Erscheinung beobachtet hat, bezeichnet diesen oberen Punkt als Maximalspannung. Offensichtlich ist nunmehr unter den gegebenen äußeren Bedingungen von Spannung, vorhandener Schichtdicke und Temperatur ein Gleichgewichtszustand erreicht. Die aus dem Elektrolyten zugewanderten Ionen werden entladen und die hierbei freigewordenen Elektronen treten sofort unter Funkenbildung durch die Oxydschicht hindurch. Wird die Spannung nunmehr wieder vermindert, so hört bei Unterschreiten der Funkenspannung die Funkenbildung wieder auf.

In Elektrolytkondensatoren werden heute meist sehr dickflüssige Elektrolyte aus borsauren Salzen und mehrwertigen Alkoholen verwendet. Hier setzt im Gegensatz zu dünnflüssigen Elektrolyten die Funkenbildung allmählich ein und dehnt sich über einen großen Spannungsbereich aus. Die typischen Spannungspunkte: die Fun-

kenspannung und die Maximalspannung, treten nicht klar hervor. Hierfür ist vermutlich die äußerst schlechte Diffusion in diesen Elektrolyten verantwortlich. Örtliche Verschiedenheiten der Feldverteilung an einzelnen Punkten der Oberfläche der Oxydschicht können sich nicht gegenseitig ausgleichen. In dünnflüssigen Elektrolyten hingegen kann erst bei entsprechender Feldverteilung an einer großen Anzahl von Punkten ein Funkenübergang stattfinden.

Elektrolyte mit Schichtbildungsvermögen für durchlässige Oxydschichten (Klasse 2).

Zu diesen Elektrolyten gehören vor allem wässerige Lösungen von Schwefelsäure, Oxalsäure und Chromsäure, die für die Bildung korrosionsschützender Schichten auf Aluminium technisch in großem Umfang verwendet werden. Die Schichtbildung zeigt hier einen wesentlich anderen Charakter. Entsprechend Fig. 6 ergibt sich am Anfang der Formierung ein steiler Spannungsanstieg, der jedoch nur zu wesentlich geringeren Spannungen als oben besprochen in der Größenordnung von 10 bis 80 V führt und sich nach Überschreitung eines Spannungsmaximums verflacht. Die weitere Formierung geht bei praktisch konstanter Spannung und Stromdichte vor sich und kann bis zu großen Schichtdicken weitergeführt werden. Die Schichtdicke ist hier durch die Zeitdauer der Formierung in weiten Grenzen abstufbar und nicht wie bei den oben besprochenen dielektrischen Schichten durch die angewandte Formierspannung zwangsläufig gegeben. Th. Rummel (43) hat bei Formierungen in Oxalsäure unter Anwendung bestimmter Vorsichtsmaßregeln Schichten bis 600 μm Stärke erhalten, während die höchste Schichtdicke der oben besprochenen Schichten in der Größenordnung von

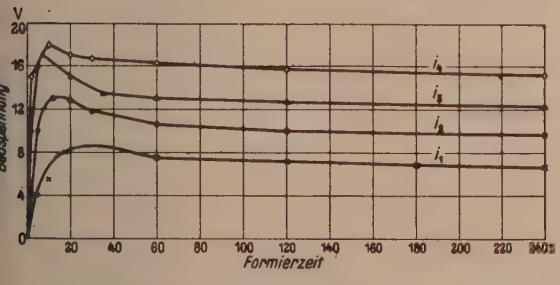


Fig. 6. Formierung von Reinaluminium in verdünnter Schwefelsäure. Badspannung in Abhängigkeit von der Formierzeit bei verschiedenen Stromdichten i_1, i_2, i_3, i_4. Temperatur: 20° C.

1 μm liegt. Es liegen Vorschläge[1]) vor, derartige Schichten als Vorschichten vor der Bildung der dielektrischen Schicht im Elektrolytkondensator zu verwenden.

Es ist einleuchtend, daß es sich hier nicht um reine homogene Schichten aus γ-Aluminiumoxyd handeln kann. Die Schichten sind weitgehend von Elektrolyt durchsetzt und haben wahrscheinlich poröse Natur (44). Eine besonders schöne und anschauliche Darstellung der Porosität der Schichten dieser Klasse ergab sich durch elektronenmikroskopische Aufnahmen von F. Kurz und H. Fischer (45). Die vielfach verbreitete Ansicht, daß eine ausschließlich poröse Schicht vorliegt, kann jedoch heute nicht mehr vertreten werden. Vielmehr bildet sich während des ersten Teiles der Formierung eine homogene, dielektrisch wirksame Schicht aus. Diese besteht vermutlich aus γ-Aluminiumoxyd oder einer Vorstufe desselben und ist wesensgleich mit den oben besprochenen dielektrischen Schichten. Die Bildung dieser Schicht wird jedoch durch die stark lösende Wirkung des Elektrolyten gestört. Es bilden sich neben Poren Umwandlungsprodukte, vermutlich basische Salze. Die Zusammensetzung dieser Schichten ist noch nicht bekannt; mögliche Reaktionsgleichungen sind in Tabelle IV und V skizziert. Durch diesen Auflösungsvorgang erhöht sich die Feldstärke an der dielektrischen Schicht, so daß sie neu wachsen muß. Auf Grund der äußeren Bedingungen der Formierung, insbesondere der Konzentration und Temperatur des Elektrolyten und der Stromdichte, ergibt sich ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Auflösung der dielektrischen Oxydschicht; dadurch stellt sich eine bestimmte Dicke dieser Schicht und eine bestimmte Formierspannung ein.

Diese Auffassung ergab sich in erster Linie durch Messungen der elektrischen Kapazität, wie sie von J. Zlotowski (46), Th. Rummel (43) für Oxalsäure und W. Baumann (44) für Schwefelsäure durchgeführt wurden. Die Kapazität sinkt während des ersten Teiles der Formierung von dem hohen Wert der Luftoxydschicht auf Werte zwischen 0,5 und 1,4 $\mu F/cm^2$ und bleibt während des übrigen Teiles der Formierung konstant. Die Schichtdicke der dielektrischen Schicht läßt sich wieder wie oben berechnen und liegt je nach den Formierbedingungen zwischen 0,005 und 0,015 μm. Wichtig ist, daß sich zwischen der so ermittelten Schichtdicke und der Formierspannung eine gute Proportionalität ergibt. Die Feldstärke weist also an der dielektrischen Schicht in allen Fällen ungefähr denselben Wert von etwa

[1]) Brit. P. 398825.

10 MV/cm auf, wenn man den Spannungsabfall in der porösen Schicht vernachlässigt. Vergleicht man diesen Wert der Feldstärke mit den oben mitgeteilten Werten für die Elektrolyte der 3. Klasse von etwa 7 bis 8 MV/cm, so stellt man größenordnungsmäßige Übereinstimmung fest, was die Vorstellung schön bestätigt. Der etwas höhere Wert der Feldstärke in den hier besprochenen Elektrolyten läßt sich damit erklären, daß die dielektrische Schicht hier nicht ausformiert ist, da ein dauernder Abbau stattfindet.

Die lösende Wirkung des Elektrolyten, die zur Ausbildung der porösen Schicht führt, bringt es auch mit sich, daß sich mit länger dauernder Formierung ein Teil der porösen Schicht völlig im Elektrolyten auflöst. Wernick (36) hat die Schichtstärke der in verdünnter Schwefelsäure entstandenen Schicht und die Dickenänderung der Anode untersucht (siehe Fig. 7). Von einer bestimmten Formierzeit ab wird keine Vergrößerung der Schichtstärke mehr erreicht, da die lösende Wirkung des Elektrolyten der Schichtbildung gleichkommt. Ebenso nimmt bei spannungslosem Verweilen der Anode im Elektrolyten (Kurve „unterbrochener Film") die Schichtstärke ab. Die Dicke der Anode nimmt zunächst zu, nach einer bestimmten Zeit jedoch wieder ab, und schließlich wird der Ausgangswert der Anodendicke unterschritten. Wie schon seit langem bekannt ist, ist es möglich, bei genügend langer Formierzeit eine Aluminiumanode völlig durchzuoxydieren.

Bei Betrachtung solch langer Formierzeiten sind zusätzliche Annahmen für unsere obige Vorstellung von der Bildung der dielektrischen Schicht erforderlich. Um das Wachsen der Oxydschicht nach innen zu deuten, kann man annehmen, daß eine Diffusion der primär entstandenen Aluminiumoxydmoleküle entgegen der Richtung der Aluminiumionenwanderung stattfindet.

In Fig. 8 ist der grundsätzliche Verlauf der Formierung in Elektrolyten mit Schichtbildungsvermögen für dielektrische Schichten (Typ: Borsäure) dem in Elektrolyten mit Schichtbildungsvermögen für durchlässige Schichten (Typ: Schwefelsäure) übersichtlich gegenübergestellt. Als wichtigste Größen sind die Badspannung, die Stromdichte, die Schichtdicke und die Kapazität in Funktion der Formierzeit aufgezeichnet.

In Tabelle V ist der Versuch gemacht, die Reaktionen darzustellen, die das Aluminiumion nach Durchwandern der Al_2O_3-Schicht mit dem Elektrolyten eingeht. Hierbei sind als Beispiel wässerige Elektrolyte zugrunde gelegt. Für nichtwässerige Elektrolyte ändern sich die Reaktionen entsprechend.

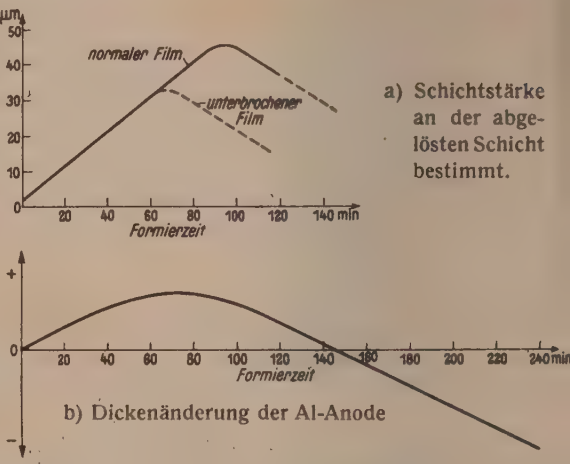


Fig. 7. Wachstum von Al_2O_3-Schichten bei Formierung von Reinaluminium in verdünnter Schwefelsäure (nach Wernick).

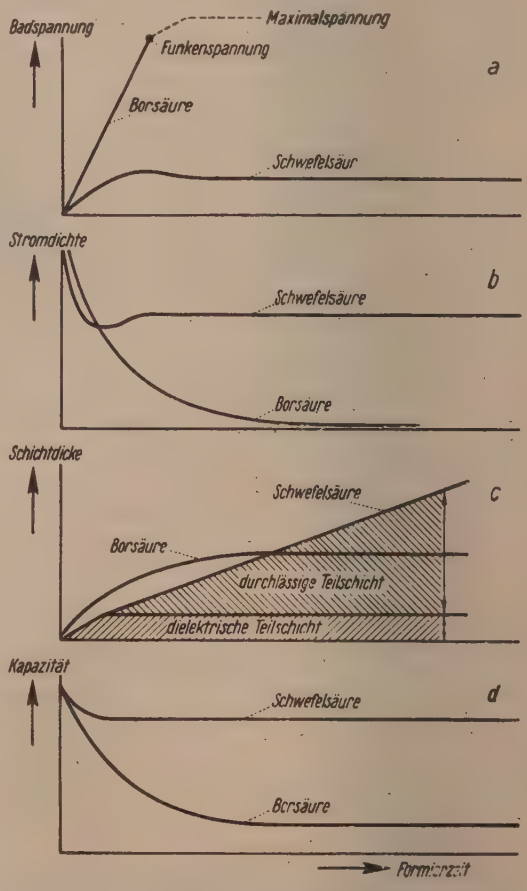
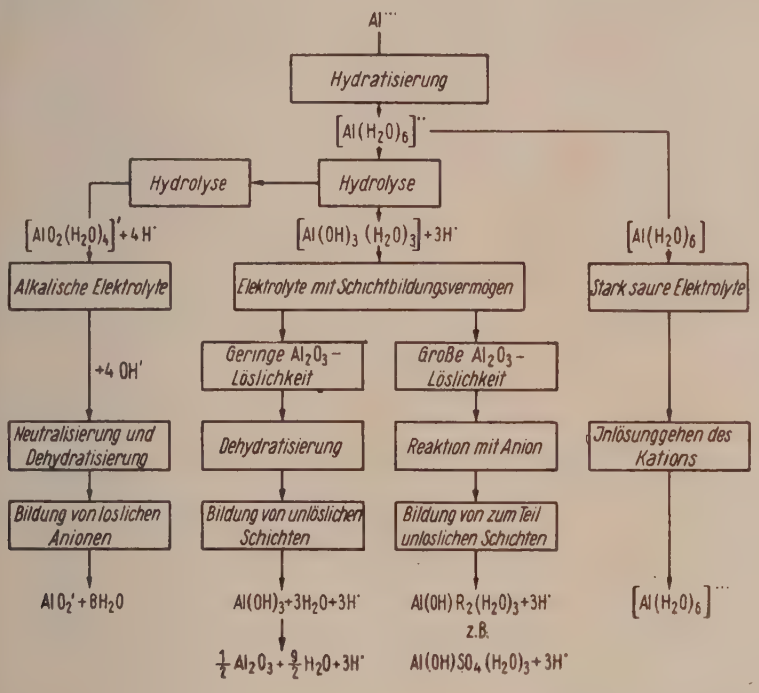


Fig. 8. Grundsätzlicher Verlauf der Formierung von Reinaluminium.

Tabelle V.
Grundsätzliche Reaktionen bei der anodischen Al_2O_3-Bildung.



Durch Neben- und Sekundärreaktionen des Grundvorganges sind folgende Erscheinungen zu unterscheiden:

1. Infolge stationärer Elektronenwanderung über Inhomogenitäten und über die Leerstellen der Oxydschicht fließt auch nach Aufhören des Schichtwachstums bei Feldstärken unter 10 MV/cm ein Reststrom über die Anode.

2. Bei Erreichung bestimmter Schichtdicken wird infolge Elektronenanreicherung an der Grenzschicht Aluminium.oxyd/Elektrolyt die Feldverteilungskurve im Aluminiumoxyd so stark abgeflacht, daß Elektronen unter Funkenerscheinung unmittelbar durchtreten können. Die Höhe der Funkenspannung ist in erster Linie abhängig von der Ionenkonzentration oder der Leitfähigkeit des Elektrolyten.

3. In einer bestimmten Klasse von Elektrolyten, zu denen vor allem wässerige Lösungen von Schwefelsäure, Oxalsäure und Chromsäure gehören, bildet sich infolge lösender Wirkung auf die Grundschicht neben einer dünnen dielektrischen Grundschicht eine dicke poröse Schicht.

Zusammenfassung.

Für die verschiedenartigen Oxydschichten auf Aluminiumoberflächen läßt sich ein gemeinsames Bauprinzip erkennen. Den Kern aller Schichten bildet eine Grundschicht, die aus γ-Aluminiumoxyd, einer Abart oder einer Vorstufe dieser Modifikation besteht. Durch diese Schicht können Aluminiumionen vom Aluminiumgrundmetall über die stöchiometrisch bedingten Fehlstellen des Spinellgitters wandern. Die Schicht wächst an der äußeren Oberfläche des Aluminiumoxyds durch Reaktion der Aluminiumionen mit Sauerstoff oder mit Anionen eines Elektrolyten.

In der Luftoxydschicht, die sich bei normalen Temperaturen auf Aluminiumoberflächen bildet, liegt eine sehr dünne Grundschicht, eingebettet in eine Gesamtschicht von größerer Stärke vor.

Bei anodischer Behandlung in geeigneten Elektrolyten, vor allem wässerigen oder alkoholischen Lösungen von Borsäure und Boraten wächst die Grundschicht unter den üblichen technischen Bedingungen auf Stärken bis 0,7 μm. Die dielektrische Grundschicht wächst nur, wenn die Feldstärke die Größenordnung 10 MV/cm überschreitet.

20-13-102-2

Schrifttum.

1. E. Baur und R. Brunner, Über die Schmelzfläche im System Aluminium, Aluminiumoxyd, Aluminiumkarbid. Z. Elektrochem. **40**, 154 (1934).
2. R. R. Ridgway, A. A. Klein und Wm. J. O'Leary, The preparation and properties of socalled „Beta-Alumina". Trans. electrochem. Soc. **70**, 71 (1936).
3. C. A. Beevers und S. Brohult, The formula of „β-Alumina" Na_2O, 11 Al_2O_3. Z. Kristallogr. A **95**, 472 (1936).
4. W. Biltz, A. Lemke und K. Meisel, Über γ-Tonerde und Spinelle. Z. anorg. allg. Chem. **186**, 373 (1930).
5. N. Parravano und V. Montoro, L'Allumina Blanc. Atti R. Accad. naz. Lincei (6) **7**, 885 (1928); (6) **10**, 475 (1929).
6. H. B. Weiser und W. O. Milligan, X-ray studies on the hydrous oxides. J. physic. Chem. **36**, 3010 (1932).

7. R. Fricke, Hydroxyde und Oxydhydrate (Leipzig 1937), 57.
8. A. Steinheil, Struktur und Wachstum dünner Oberflächenschichten auf Metallen bei Oxydation an Luft. Ann. Physik **19**, 465 (1934).
9. E. Belwe, Untersuchung von Aluminiumoxyden mittels Elektroneninterferenzen. Z. Physik **100**, 192 (1936).
10. F. Ulrich, Notiz über die Kristallstruktur der Korund-Hämatitgruppe. Norsk Geol. Tidsskr. **8**, 113 (1926).
11. T. Nakai und J. Fukami, Investigations on alumina. J. Soc. chem. Ind. Japan **39**, 236B. (1936).
12. F. Rinne, Morphologische und physikalisch-chemische Untersuchungen an Spinellen als Beispiele unstöchiometrisch zusammengesetzter Stoffe. Neues Jb. Mineral., Geol., Paläont. Beilagebd. A **58**, 43 (1928).
13. G. Hägg, Solid solutions with a varying number of atoms in the unit cell. Z. Kristallogr. **91**, 114 (1935); Z. physik. Chem., Abt. B **29**, 88 (1935); Nature London **135**, 874 (1935).
14. E. J. W. Verwey, The crystal structure of γ-Fe_2O_3 and γ-Al_2O_3. Z. Kristallogr. **91**, 65 (1935).
15. E. Kordes, Kristallchemische Untersuchungen über Aluminiumverbindungen mit spinellartigem Gitterbau. Z. Kristallogr. **91**, 193 (1935).
16. H. B. Barlett, Occurence and properties of crystalline alumina in silicate melts. J. Amer. ceram. Soc. **15**, 361 (1932).
17. E. J. W. Verwey, The structure of the electrolytical oxide layer on aluminium. Z. Kristallogr. **91**, 317 (1935).
18. W. G. Burgers, A. Claassen und J. Zernike, Über die chemische Natur der Oxydschichten, die sich bei anodischer Polarisation auf den Metallen Aluminium, Zirkon, Titan und Tantal bilden. Z. Physik **74**, 593 (1932).
19. E. Schmid und G. Wassermann, Röntgenographische Untersuchungen an elektrolytisch oxydiertem Aluminium. Aluminium Berl. **4**, 100 (1932).
20. W. Hartmann, Elektrische Untersuchungen an oxydischen Halbleitern. Z. Physik **102**, 709 (1936).
21. K. Werner, Über den elektrischen Widerstand einiger feuerfester Stoffe bei hohen Temperaturen. Diss. (Breslau 1930) und Sprechsaal **63**, 537 (1930).
22. H. E. White, Electrical resistivity of specialized refractories. J. Amer. ceram. Soc. **15**, 598 (1932).
23. E. J. W. Verwey, Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields. Physica **2**, 1059 (1935).
24. R. Fellinger, Über die Dielektrizitätskonstante einiger natürlicher und synthetischer Edelsteine. Ann. Physik **60** [4], 181 (1919); A. Güntherschulze und F. Keller, Die Dielektrizitätskonstanten einer Anzahl Oxyde. Z. Physik **75**, 78 (1932).
25. A. Güntherschulze und H. Betz, Die Dielektrizitätskonstante der Al_2O_3-Sperrschicht. Z. Physik **73**, 580 (1932).
26. N. B. Pilling und R. E. Bedworth, The oxidation of metals at high temperatures. J. Inst. Met. **29**, 529 (1923).
27. A. Jenny, Die elektrolytische Oxydation des Aluminiums (Dresden 1938), 37ff.
28. E. Pietsch und E. Josephy, Zur Topochemie der Korrosion und Passivität I. Z. Elektrochem. **37**, 823 (1931).
29. U. R. Evans und E. Pietsch, Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen. (Berlin 1939); U. R. Evans, Thin films in relation to corrosion problems. Metal Ind., London **39**, 267 (1931).
30. Chr. Wachenhusen, Das vollständige Ersatzschaltbild des Elektrolytkondensators. Z. Hochfrequenztechn. **57**, 125 (1941).
31. W. Herrmann, Neuere Elektrolytkondensatoren und ihre Eigenschaften. Siemens-Z. **21**, 120 (1941).
32. B. Gudden und W. Schottky, Probleme der Ionen- und Elektronenleitung in nichtmetallischen festen Körpern. Z. techn. Physik **16**, 323 (1935).
33. C. Wagner, Physikalisch-chemische Grundlagen der Entkohlungs- und Verzunderungsvorgänge bei Eisen und Stahl. Arch. Eisenhüttenw. **11**, 449 (1938); Z. physik. Chem., Abt. B **21**, 25 (1933); **22**, 226 (1933); **32**, 447 (1936).
34. W. Herrmann, Zum Mechanismus der Oxydschichtbildung auf Aluminiumanoden von Elektrolytkondensatoren. Wiss. Veröff. Siemens-Werke, Werkstoff-Sonderheft **1940**, 188.
35. A. Güntherschulze, Über das Verhalten von Aluminiumanoden. Ann. Physik **21**, 929 (1906); A. Güntherschulze und H. Betz, Der Strömungsmechanismus in den Sperrschichten der Ventilmetalle. Z. Physik **73**, 586 (1932); siehe auch A. Güntherschulze und H. Betz, Elektrolytkondensatoren (Berlin 1937).
36. S. Wernick, The anodic oxidation of aluminium and its alloys. Metal. Ind., London **45**, 63 (1934).
37. A. Güntherschulze und H. Betz, Spitzenwirkung bei elektrolytischen Ventilanoden. Z. Physik **107**, 633 (1937).
38. T. P. Hoar und L. E. Price, Elektrochemische Deutung der Wagnerschen Theorie der Anlaufvorgänge. Trans. Faraday Soc. **34**, 867 (1938).
39. R. Gadeau, L'aluminium raffiné. Schweiz. Arch. angew. Wiss. u. Techn. **1935**.
40. W. Herrmann und W. Prang, Untersuchungen über den Einfluß von Halogenen in Elektrolyten auf die elektrolytische Ventilwirkung von Aluminium. Wiss. Veröff. Siemens-Werke, Werkstoffsonderheft **1940**, 262.
41. A. Güntherschulze, Der Einfluß der Elektrolyte auf die Maximalspannung der elektrolytischen Ventilwirkung. Ann. Physik **34**, 657 (1911); A. Güntherschulze, Der Zusammenhang zwischen Maximalspannung und Ionenkonzentration des Elektrolyten bei Aluminium. Z. Physik **9**, 197 (1922).
42. W. Ch. van Geel, Percement électrique des minces couches d'oxyde d'Aluminium dans un électrolyte. Physica **1**, 989 (1934).

20 · 13 · 102 - 2

43. Th. Rummel, Über Wachstum und Aufbau elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten. Z. Physik **99**, 518 (1936).

44. W. Baumann, Entstehung und Struktur elektrolytisch erzeugter Aluminiumoxydschichten. Z. Physik **111**, 708 (1939).

45. H. Fischer und F. Kurz, Übermikroskopisches Bild anodischer Oxydfilme auf Aluminium und ihr Wachstum. Korrosion und Metallsch. **18**, 42 (1942).

46. J. Zlotowski, Über die Struktur und die Eigenschaften der dielektrischen Schichten, die sich auf Aluminiumelektroden während der anodischen Polarisation bilden. Bull. int. Acad. polon. Sci. Lettres Ser. A **1936**, 164.

47. W. H. J. Vernon, Second experimental report to the atmospheric corrosion research comittee. Trans. Faraday Soc. **23**, 150 (1927).

48. G. D. Preston und L. L. Bircumshaw, The oxide film on aluminium. Philos. Mag. **22**, 654 (1936).

Aus dem Forschungslaboratorium für Elektronenphysik, Lichterfelde-Ost und dem Institut für Anorganische Chemie der Reichsuniversität Straßburg.

Zur elektronenmikroskopischen Abbildung feiner Reaktionsschichten auf Metalloxydrauchkristallen.

Von M. von Ardenne (Berlin-Lichterfelde-Ost) und D. Beischer (Straßburg).

(Eingegangen am 3. Dezember 1942)

Am Schluß seiner Mitteilung[1]) über Ausführung und Ergebnisse einer Objektreaktionskammer-Einrichtung zum Siemens-Übermikroskop teilt Ruska mit, daß es ihm nicht gelungen sei, die Abbildung von Reaktionsschichten an Zinkoxydkristallen zu reproduzieren, die bei Zimmertemperatur 5 Minuten einer Kohlensäureatmosphäre von etwa 5 mm Hg ausgesetzt wurden[2]). Auf Grund dieses Befundes äußert Ruska die Vermutung, daß es sich bei den von uns als Reaktionsschichten[3]) gedeuteten Strukturen tatsächlich um auf Abbildungsfehler zurückgehende Bildsäume handeln soll. Diese Bemerkungen haben uns zu nachstehenden Überlegungen und Versuchen veranlaßt.

Die Vermutung, daß die beobachteten Bildsäume auf Abbildungsfehler zurückzuführen sind, kann aus folgenden Gründen nicht zutreffen:

Zufällig ist das eine von Ruska zitierte Objekt nicht nur mit scharfer, sondern auch mit mehr oder weniger unscharfer Einstellung aufgenommen worden[4]). Aus der Gegenüberstellung der Bilder ist zu entnehmen, daß mit zunehmender Bildunschärfe die schichtartigen Strukturen schließlich in der allgemeinen Bildunschärfe untergehen. Deutlich ist aus den Aufnahmen zu sehen, wie die scheinbare Dicke feiner Partikel mit abnehmender Bildschärfe kleiner wird. Im Gegensatz hierzu ist auf unseren Bildern stets zu beobachten, daß die scheinbare Dicke feiner Partikel zunimmt, sobald die schichtartigen Strukturen sichtbar werden. Dieser charakteristische Unterschied zeigt sich schon an zwei unserer ersten Mitteilung[5]) entnommenen Aufnahmen von Magnesiumoxydrauch, die hier noch einmal gegenübergestellt sind. Beide Bilder wurden mit guter Schärfeneinstellung erhalten. Die fraglichen Säume bestehen nicht bei dem in Fig. 1 abgebildeten frischen Präparat, wohl dagegen gemäß Fig. 2 an dem gleichen Präparat und dem gleichen Objektausschnitt nach mehrstündiger Einwirkung von Wasserdampf und Kohlensäure enthaltender Atmosphäre. Außerdem wird die veränderte chemische Natur der Oberflächenschicht dadurch besonders wahrscheinlich, daß dort, wo die Dicke des Saumes (ca. 12 mμ) in die Größenordnung der Dicke der Partikel selbst kommt, die mechanische Festigkeit der Flocke sich geändert hat und die Flocke in diesen Bereichen zusammengesunken ist.

Auch bei einem mit dem Reaktionskammerobjektiv aufgenommenen Bildpaar[6]) von Zinkoxydkristallen ist deutlich zu sehen, wie ursprüng-

---

[1]) E. Ruska, Beitrag zur übermikroskopischen Abbildung bei höheren Drucken. Kolloid-Z. **100**, 212 (1942).

[2]) M. v. Ardenne, Weitere Entwicklungsarbeiten am Universal-Elektronenmikroskop. Physik. Z. **43**, 11 (1942).

[3]) M. v. Ardenne und D. Beischer, Untersuchungen von Metalloxydrauchen mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Z. Elektrochem. **46**, 270 (1940) sowie ferner die von E. Ruska zitierte Mitteilung M. v. Ardenne, Reaktionskammer-Übermikroskopie mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 61 (1942).

[4]) Vgl. u. a. die Fig. 1, 5 und 6 der im gleichen Heft mit obiger Ruska-Arbeit erschienenen Mitteilung: M. v. Ardenne, Zur Abbildungstreue von nahe der Auflösungsgrenze liegenden Objektstrukturen bei Lichtmikroskop und Elektronenmikroskop. Kolloid-Z. **100**, 206 (1942).

[5]) Z. Elektrochem. **46**, 270 (1940).

[6]) Z. physik. Chem., Abt. B **52**, 61 (1942), Fig. 4, 5 und 6.

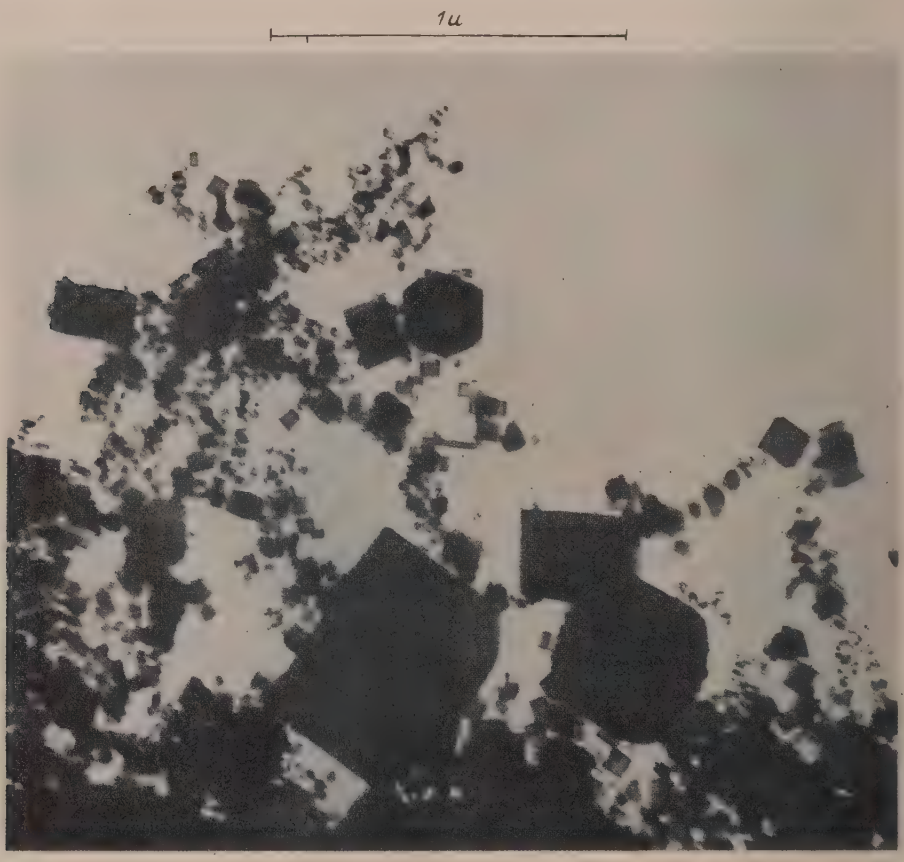


Fig. 1. Frischer Magnesiumoxydrauch.

lich dünne, saumfrei abgebildete Kristallnadeln nach einiger Zeit wesentlich verdickt und mit deutlicher Schichtstruktur erscheinen.

Bei allen zur Diskussion stehenden Aufnahmen haben die nach der Einwirkung von Reagenzien abgebildeten Schichten eine Dicke, die etwa doppelt so groß ist wie das Auflösungsvermögen der benutzten Objektive. Da sie durchweg mit guter Schärfe erhalten sind, kann auch aus diesem Grunde die Erklärung der besprochenen Strukturen aus Abbildungsfehlern der Objektive nicht in Frage kommen.

Vom zweitgenannten Verfasser wurde eine gewichtsanalytische Untersuchung der drei hier besprochenen Reaktionen durchgeführt. Schon früher wurde auf die Ergebnisse von Stettbacher[7]) bei der Untersuchung der Lagerung von Magnesit an Luft hingewiesen. Frisch geglühtes Magnesiumoxyd nimmt danach, je nach seiner Vorbehandlung (Reinheit und Aufteilung des Präparates, Glühtemperatur) und dem Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft beim Lagern wechselnde Mengen Wasser und Kohlensäure auf. Die Wasseraufnahme erfolgt nach Dover und Marden[8]) bei frisch aus $Mg(OH)_2$ bei 500° C hergestelltem MgO so stark, daß Luft, die über dieses Präparat geleitet wurde, nachher an P_2O_2 kein Wasser mehr abgibt. Bei der Nachprüfung der Ergebnisse von Stettbacher fiel besonders die starke Abhängigkeit der Gewichtszunahme der Proben von dem Feuchtigkeitsgehalt der umgebenden Luft auf, die Stettbacher nicht besonders beachtet hatte. Während MgO, das aus Magnesiumoxyd „Merck" durch nochmaliges Glühen bei 800° während einer Stunde hergestellt wurde, bei 50 Proz. Feuchtigkeitsgehalt der Luft

[7]) A. Stettbacher, Z. anorg. allg. Chem. **39**, 1152, 1153; Chemiker-Ztg. **50**, 771, 772 (1926).

[8]) M. V. Dover, I. W. Marden, J. Amer. chem. Soc. **39**, 1609, 1612 (1917).

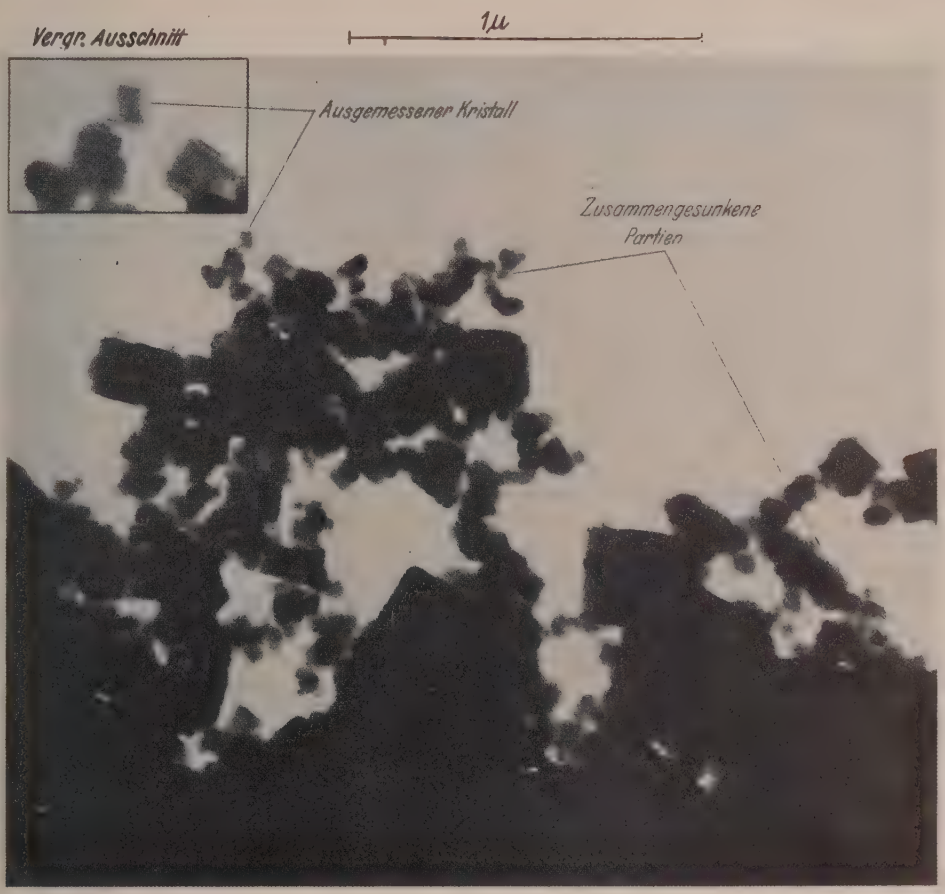


Fig. 2. Das gleiche Präparat und der gleiche Objektausschnitt nach mehrstündiger Einwirkung der Wasserdampf und Kohlensäure enthaltenden Atmosphäre. Überführung von Magnesiumoxyd in basisches Magnesiumkarbonat.

(20° C) nur sehr langsam Wasser und Kohlensäure aufnimmt (Kurve 1 in Fig. 3), steigt das Gewicht desselben Präparates in einer Atmosphäre mit 100 Proz. Feuchtigkeitsgehalt in derselben Zeit jeweils auf nahezu den zehnfachen Betrag (Kurve 2 in Fig. 3).

Noch wesentlich schneller nimmt MgO, das im Lichtbogen zwischen Magnesiumelektroden hergestellt wurde, Wasser und Kohlensäure auf. Die Untersuchung des zeitlichen Ablaufs dieser Reaktion war von besonderem Interesse, da aus

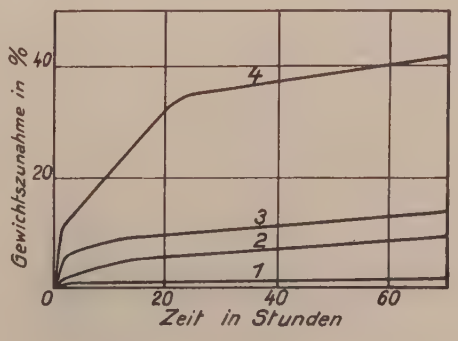


Fig. 3. Zeitliche Gewichtszunahme beim Lagern von Magnesiumoxyd an Luft bei 20° C.
Kurve 1: MgO „Merck" bei 50 Proz. Luftfeuchtigkeit.
Kurve 2: MgO „Merck" bei 100 Proz. Luftfeuchtigkeit.
Kurve 3: MgO aus Lichtbogen bei 50 Proz. Luftfeuchtigkeit.
Kurve 4: MgO aus Lichtbogen bei 100 Proz. Luftfeuchtigkeit.

den elektronenmikroskopischen Bildern die Teilchengröße der Einzelteilchen bekannt war, während bei allen früheren Versuchen diese Größe nur ungefähr angegeben werden konnte. Man sieht in den Bildern von Magnesiumoxyd aus dem Lichtbogen (Fig. 1) zwei Größenklassen der Teilchen. Neben Teilchen mit 100—550 Å Kantenlänge liegen auch größere Kristallite mit Kantenlängen bis zu $^1/_2\,\mu$ vor. Dies prägt sich deutlich in dem Verlauf der heterogenen Reaktionen des Aerosols mit Wasserdampf und Kohlensäure aus (Kurve 3 und 4 in Fig. 3). Filtriert man Magnesiumoxydrauch, der unter Ausschluß von Wasserdampf und Kohlensäure im Lichtbogen in Luft hergestellt wurde, auf einem Mikrofilter ab und bringt das Sediment an Luft mit 50 oder 100 Proz. Feuchtigkeitsgehalt bei 20°, so nimmt das Gewicht der Proben zunächst stark zu. Es ist nicht möglich, in der ersten Zeit der Wägung zu einem konstanten Gewicht zu kommen. Die Kurven bei verschiedener Luftfeuchtigkeit unterscheiden sich wie bei geglühtem Magnesiumoxyd „Merck" (Kurve 1 und 2). Die ersten Knicke der Kurven 3 und 4 nach ungefähr einer Stunde Reaktionszeit sind wohl darauf zurückzuführen, daß zunächst die Masse der kleinen Größenklasse mit ihrer verhältnismäßig großen Oberfläche reagiert und daß erst danach die Reaktion der Gase mit den größeren Teilchen ins Gewicht fällt. Man sieht in den elektronenoptischen Bildern aus dem Ablauf der Reaktionen (Fig. 2) diese Vermutung voll bestätigt, da hier nur an den kleinen Teilchen deutliche Reaktionsmäntel zu beobachten sind. Bei der Bildung des Reaktionsmantels nimmt die Dichte von 3,58 bei Magnesiumoxyd auf 2,32 bei $Mg(OH)_2$ ab. Wahrscheinlich tritt noch eine größere Dichteabnahme auf, da bei dem Reaktionsvorgang auch eine Gitterumwandlung aus dem kubisch flächenzentrierten Gitter des MgO in das hexagonale Schichtgitter des $Mg(OH)_2$ erfolgt, bei der eine Auflockerung des Kristallitverbandes eintreten kann. Die Ausmessung der Originalabzüge der Fig. 2 ergab beispielsweise bei einem Kristall von ursprünglich 360 Å Kantenlänge (siehe vergrößerte Wiedergabe Fig. 2 rechts oben), daß die letztere durch die Reaktion auf 240 Å zurückging, wobei sich jedoch gleichzeitig eine Reaktionsschicht aus Hydroxyd und basischem Karbonat gebildet hatte, die die Kantenlänge des Gesamtgebildes auf etwa 500 Å erhöhte.

Der zweite Knick in den Kurven 3 und 4 der Fig. 3 nach 40 bzw. 25 Stunden Reaktionszeit ist so zu erklären, daß nach bestimmter Zeit die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme, die am Anfang nach besonderen analytischen Untersuchungen stark überwiegt, sich verringert und dann hauptsächlich die langsamere Kohlensäureaufnahme die weitere Gewichtszunahme bedingt.

Nach den vorstehenden Ausführungen kann kaum noch in Zweifel gezogen werden, daß es sich auf den Elektronenbildern der Reaktion Magnesiumoxyd → basisches Magnesiumkarbonat tatsächlich um Reaktionsschichten gehandelt hat und daß mit diesen Bildern damals zum erstenmal die Morphologie einer heterogenen chemischen Reaktion in diesen Größenbereichen sichtbar geworden ist.

Die gewichtsanalytische Untersuchung der Kohlensäure- und der Ammoniakeinwirkung auf Zinkoxyd aus dem Lichtbogen ergab dagegen bei den angegebenen Bedingungen in Übereinstimmung mit den Befunden von Ruska keine merkliche Gewichtszunahme. Bei diesen Versuchen wurde Zinkoxyd unter Ausschluß von Kohlensäure und Wasserdampf im Lichtbogen zwischen Zinkelektroden in Luft hergestellt. Filtriert man das Aerosol (etwa 15 mg) auf einen Mikrofilter ab und bringt es mit kohlensäure- und wasserhaltiger Luft in Berührung, so nimmt es innerhalb einer Stunde um etwa 0,3—0,5 Proz. an Gewicht zu. Bei weiterem Lagern erfolgte innerhalb eines Tages keine weitere Gewichtszunahme mehr. Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Gewichtszunahme um adsorbiertes Wasser, das in seiner Menge den elektronenoptisch beobachteten Saum um die Zinkoxydkristalle nicht erklären kann. Nach der Behandlung der Proben in einer wasserdampfgesättigten Luftatmosphäre mit 5 Tor Partialdruck an Ammoniak oder an Kohlensäure bei 20° C während 45 Min. wird zunächst eine Gewichtszunahme von 0,7 Proz. beobachtet. Diese Gewichtszunahme verschwindet beim Einbringen der Proben in Vakuum vollständig. Es handelt sich dabei wohl auch nur um adsorbiertes Wasser.

Da bei der Einwirkung des Elektronenstrahles auf das Präparat eine Temperaturerhöhung in demselben eintreten kann, durch die gegebenenfalls Reaktionen beschleunigt werden können, wurde die Einwirkung von Ammoniak (5 Tor Partialdruck) auf Zinkoxyd bei 200° C gewichtsanalytisch untersucht. Auch unter diesen Bedingungen tritt nach 45 Minuten Einwirkungszeit keine Gewichtszunahme des Zinkoxyds auf. Die elektronenoptisch beobachteten Randstrukturen können danach nicht als Reaktionsprodukte von Zinkoxyd mit Ammoniak oder mit Kohlensäure gedeutet werden.

Nachdem jedoch aus den obengenannten elektronenoptischen Gründen die schichtartige Struktur tatsächlich von Oberflächenschichten

unterschiedlicher Dichte herrührt, muß eine andere Erklärung für diese Strukturen gesucht werden. Hierfür kann vielleicht die folgende Erscheinung herangezogen werden, die auch beim Arbeiten mit anderen Elektronenmikroskopen beobachtet wurde. Bei Einstellung des Mikroskopkondensors auf besonders große (zu große!) Strahlintensität (eine Betriebsweise, die für Bilder sehr hoher Auflösung und sehr hoher elektronenoptischer Vergrößerung nach Art der Fig. 5 in der Arbeit Fußnote 2 leichter als sonst vorkommen kann) dampft zuweilen ganz unvermittelt eine Fremdschicht auf das Objekt auf. Eine solche während des Mikroskopbetriebes entstandene Fremdschicht zeigt die Elektronenaufnahme Fig. 4. Noch wenige Sekunden vor Herstellungen dieses Bildes war die Objektträgerfolie

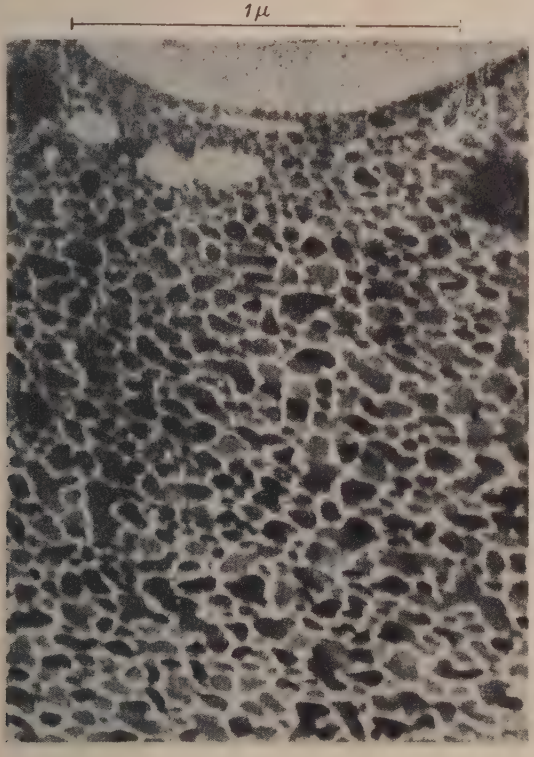


Fig. 4. Bei Einstellung besonders großer (zu großer!) Strahlintensität während des Mikroskopbetriebes auf eine (ursprünglich durchsichtige) Objektträgerhaut aufgedampfte undefinierte Fremdschicht. In anderen Fällen wurde das Enstehen völlig gleichmäßiger Fremdschichten beobachtet.

völlig durchsichtig gewesen. Im Laufe der Zeit wurden sowohl Fremdschichten aus organischer Substanz als auch aus metallischer Substanz beobachtet. Zum Teil waren diese Schichten völlig gleichmäßig, zum Teil strukturiert nach Art der Fig. 4 und in anderen Fällen zeigte sich eine Folienbelegung aus feinsten, voneinander isoliert gelagerten Metallpartikeln (Metall der Objektträgerblende!). Eine nähere Untersuchung der Entstehungsbedingungen für die nichtmetallischen Fremdschichten legt es nahe, daß es sich hier um Niederschläge von Dichtungsfett handelt, das zuweilen an die Innenwandungen der Abschirmröhrchen des (oberen) Schleusenhahnes gelangt und dann bei übergroßer Beleuchtungsintensität zum Verdampfen gebracht wird. Die Heranziehung dieser Erscheinung zur Deutung der Fig. 5 in der Arbeit Fußnote 2 erscheint besonders deswegen gerechtfertigt, weil im Gegensatz zu den Befunden auf den schon besprochenen Bildpaaren von Magnesiumoxyd auf dieser Aufnahme die durch ihre höhere Dichte sich abhebenden Kerne in ihren Abmessungen fast unverändert geblieben sind.

Wenn auch die Vermutung Ruskas, daß die schichtartigen Strukturen in den besprochenen Bildern von Metalloxydrauchen auf Abbildungsfehlern beruhen, sich nicht bestätigt hat, so ist doch sein Kontrollversuch in doppelter Hinsicht nützlich gewesen. Er hat den Anstoß dazu gegeben, im Fall der Reaktion Magnesiumoxyd → basisches Magnesiumkarbonat unsere Deutung der Struktur des Präparates als Reaktionsschicht noch eingehender zu begründen. Weiter hat er die Aufmerksamkeit auf eine bisher beim Übermikroskop kaum beachtete, oft schwer kontrollierbare Erscheinung, die leicht zu undefinierten Objektveränderungen führen kann, gelenkt.

Zusammenfassung.

Es wird gegen andersartige Vermutungen die frühere Deutung der elektronenmikroskopisch beobachteten schichtartigen Strukturen auf luftgelagertem Magnesiumoxydrauch als Reaktionsschicht von basischem Magnesiumkarbonat bestätigt. Ähnliche Schichten auf Zinkoxyd können nicht auf Reaktionsprodukte des Rauchs mit Kohlensäure oder Ammoniak zurückgeführt werden. Wahrscheinlich sind diese Schichten als bisher wenig beobachtete Aufdampfungen von Fremdsubstanzen auf die Präparate anzusehen.

Aus der II. Tschechischen Abteilung für innere Krankheiten, Physikalische Therapie, Prag (Prof. Pelnář).

Zur Theorie der Oberflächenspannung.

Von K. Teige (Prag). (Eingegangen am 16. September 1942)

Einleitung.

Bisher gibt es keine befriedigend und anschaulich aufgebaute Theorie der Oberflächenaktivität der Stoffe in Lösungen. Diese Tatsache kann uns nicht überraschen, wenn wir uns klarmachen, daß eigentlich auch die Theorie der Oberflächenspannung der reinen Flüssigkeiten bis jetzt eher eine reine mathematische Theorie ist, die mit einer Reihe von Konstanten operiert, die keine bestimmte und meßbare physikalische Bedeutung haben.

Dagegen gibt es mehrere empirische Gesetze für die Erniedrigung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration des zugesetzten Stoffes in der Lösung. Die wichtigsten dafür gefundenen Regeln sind[1]):

1. Für verdünnte Lösungen. Wenn σ_0 die Oberflächenspannung des reinen Lösungsmittels und σ die Oberflächenspannung der Lösung bei der Konzentration c des zugesetzten Stoffes bedeutet, dann gilt das Gesetz über die Proportionalität zwischen Erniedrigung der Oberflächenspannung $\sigma_0 - \sigma$ und Konzentration c. Dieses Gesetz schreiben wir in folgender Form:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = \frac{b}{c} \cdot c, \qquad (1)$$

wobei der Quotient $\frac{b}{c}$ eine empirische Konstante bedeutet.

2. Milner fand für konzentrierte wässerige Lösungen von Essigsäure folgende Abhängigkeit:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = \alpha + \beta \ln c, \qquad (2)$$

wobei α und β Konstanten sind.

3. Diese zwei Gesetze verband v. Szyskowski zu folgender Form:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = b \ln \left(\frac{c}{c} + 1 \right), \qquad (3)$$

die mit den Messungsergebnissen sehr gut übereinstimmt. Diese Formel wurde zwar aus dem Gesetze der Massenwirkung von Frumkin und Haber[2]) abgeleitet, ihre Deduktion gibt uns jedoch keine Vorstellung von den gegenseitigen Kräften zwischen den Molekülen; denn es ist klar, daß nur diese Kräfte die Erniedrigung der Oberflächenspannung bewirken können.

I. Ableitung einer Formel für die Erniedrigung der Oberflächenspannung der Lösungen von oberflächenaktiven Stoffen.

Zur theoretischen Ableitung einer Beziehung für die Erniedrigung der Oberflächenspannung von Lösungen oberflächenaktiver Stoffe werden wir eine sehr einfache Voraussetzung annehmen, die lautet: die Erniedrigung der Oberflächenspannung sehr verdünnter Lösungen ist direkt proportional der Konzentration des gelösten Stoffes in der Oberfläche. Bei größeren Konzentrationen kommt noch die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle in der Oberfläche hinzu, von welcher Beeinflussung man annehmen kann, daß sie proportional einer gewissen Potenz der Konzentration des gelösten Stoffes in der Oberfläche ist. Um die Berechnung womöglich einfacher zu gestalten, werden wir annehmen, daß es sich um eine Proportionalität mit der zweiten Potenz der Konzentration in der Oberfläche handelt. Wenn wir die Zahl der Moleküle des gelösten Stoffes in der Oberflächeneinheit mit N bezeichnen, können wir schreiben:

$$\sigma_0 - \sigma = \alpha_1 \cdot N + \beta_1 \cdot N^2. \qquad (4)$$

Die Beziehung zwischen der Menge N der Moleküle, die in der Oberflächeneinheit absorbiert sind, und der Konzentration c des Stoffes in der Lösung zeigt uns die Formel, die von Gibbs abgeleitet wurde. Diese Formel, die unten besprochen werden wird, gibt uns nicht die Konzentration in Mol an, sondern sie ergibt direkt die Zahl der Moleküle

$$N = -\frac{1}{kT} \cdot \frac{d\sigma}{d \ln c}, \qquad (5)$$

dabei bedeutet k, falls sich der osmotische Druck der Lösung nach dem Gesetze der idealen Gase richtet, die Boltzmannsche Konstante, deren numerischer Wert $1{,}372 \cdot 10^{-16}$ erg/grad ist.

In anderen Fällen, hauptsächlich bei assoziierten Stoffen, ist k viel kleiner.

Wenn wir den Ausdruck (5) in die Gleichung (4) einsetzen, erhält sie folgende Form:

$$\sigma_0 - \sigma = -\frac{\alpha_1}{kT} \frac{d\sigma}{d \ln c} + \frac{\beta_1}{(kT)^2} \cdot \left(\frac{d\sigma}{d \ln c} \right)^2.$$

[1]) Die nötige Literatur findet sich in: Freundlich, Kapillarchemie, IV. Auflage (Leipzig 1930), 76.
[2]) Freundlich, loc. cit., Seite 78ff.

Wenn wir neue Konstanten nach den Formeln

$$\frac{\alpha_1}{kT} = \alpha, \quad \frac{\beta_1}{(kT)^2} = \beta \tag{6}$$

einführen, erhalten wir weiter

$$\sigma_0 - \sigma = -\alpha \frac{d\sigma}{d \ln c} + \beta \left(\frac{d\sigma}{d \ln c}\right)^2. \tag{7}$$

Weil die Oberflächenspannung σ_0 des Lösungsmittels von c unabhängig ist, können wir die obenerwähnte Gleichung in folgender Form schreiben:

$$\left(\frac{d(\sigma_0 - \sigma)}{d \ln c}\right)^2 + \frac{\alpha}{\beta} \frac{d(\sigma_0 - \sigma)}{d \ln c} - \frac{\sigma_0 - \sigma}{\beta} = 0.$$

Die Lösung dieser quadratischen Gleichung lautet:

$$\frac{d(\sigma_0 - \sigma)}{d \ln c} = -\frac{\alpha}{2\beta} \pm \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2\beta}\right)^2 + \frac{\sigma_0 - \sigma}{\beta}}. \tag{8}$$

Bei oberflächenaktiven Stoffen, und nur diese kommen hier in Betracht, ist der Ausdruck auf der linken Seite positiv, darum müssen wir auf der rechten Seite ein positives Zeichen setzen.

Die letzterwähnte Gleichung schreiben wir dann in der folgenden Form:

$$\frac{d\left[\left(\frac{\alpha}{2\beta}\right)^2 + \frac{\sigma_0 - \sigma}{\beta}\right]}{\frac{1}{\beta} d \ln c} = -\frac{\alpha}{2\beta} + \sqrt{\left(\frac{\alpha}{2\beta}\right)^2 + \frac{\sigma_0 - \sigma}{\beta}},$$

was man auch so schreiben kann:

$$\frac{2\sqrt{1 + \frac{4\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)} \cdot d\sqrt{1 + \frac{4\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)}}{\sqrt{1 + \frac{4\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)} - 1} = \frac{2}{\alpha} d \ln c.$$

Nach der Integrationsformel

$$\int \frac{x\,dx}{x-1} = x + \ln(x-1)$$

erhalten wir

$$\sqrt{1 + \frac{4\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)} + \ln\left(1 - \sqrt{1 + \frac{4\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)}\right) = m_1 + \frac{1}{\alpha} \ln c.$$

Dabei ist m_1 eine Integrationskonstante. Diese Gleichung läßt sich in folgende Form bringen:

$$e^{\sqrt{1 + \frac{4\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)} - 1} \cdot \left(1 - \sqrt{1 + \frac{4\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)}\right) = e^{m_1 - 1} \cdot c^{\frac{1}{\alpha}} = A \cdot c^{\frac{1}{\alpha}}. \tag{9}$$

Um ein übersichtliches Ergebnis zu erhalten, beschränken wir uns auf den Fall, in dem die Größe

$$1 - \sqrt{1 + \frac{4\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)} = x$$

klein ist. Da

$$e^{-x} \cdot x = [1 - x]\, x = x - x^2$$

ist, erhalten wir für die linke Seite der Gleichung (9)

$$1 - \sqrt{1 + \frac{4\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)} - \left[1 - 2\sqrt{1 + \frac{4\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)} + 1 + \frac{4\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)\right] = \sqrt{1 + \frac{4\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)} - 1 - \frac{4\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma).$$

Annähernd haben wir wieder:

$$\sqrt{1 + \frac{4\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)} = 1 + \frac{2\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma) - \frac{1}{2}\frac{\beta^2}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)^2,$$

wonach sich

$$e^{-x}\, x = -\frac{2\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma) - \frac{1}{2}\frac{\beta^2}{\alpha^4}(\sigma_0 - \sigma)^2$$

ergibt.

Dadurch können wir die Gleichung (9) als quadratische Gleichung schreiben:

$$\left[\frac{\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma)\right]^2 + 4\frac{\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma) + 2A\,c^{\frac{1}{\alpha}} = 0.$$

Danach ist

$$\frac{\beta}{\alpha^2}(\sigma_0 - \sigma) = -2 + \sqrt{4 - 2A\,c^{\frac{1}{\alpha}}} = -2 + 2\left[1 - \frac{A}{4} \cdot c^{\frac{1}{\alpha}} + \frac{1}{16} A^2 c^{\frac{2}{\alpha}}\right] = -\frac{A}{2} c^{\frac{1}{\alpha}} + \frac{A^2}{8} \cdot c^{\frac{2}{\alpha}}.$$

Aus der Beziehung (9) folgt, daß A immer positiv ist.

Diese letzte Gleichung ergibt verglichen mit der empirischen Gleichung (1) $\alpha = 1$. Dann können wir weiter schreiben:

$$\sigma_0 - \sigma = -\frac{A}{2\beta} c + \frac{1}{2}\left[\frac{A}{2}\frac{1}{\beta}\right]^2 \cdot \beta \cdot c^2.$$

Da die Ergebnisse der Messungen bei Lösungen oberflächenaktiver Stoffe darauf hinweisen, daß bei kleinen Konzentrationen die Erniedrigung der Oberflächenspannung der Konzentration des zugesetzten Stoffes direkt proportional ist, ist es erforderlich, daß die Größe β bei diesen Stoffen negativ ist. Falls wir schreiben:

20-13-102-2

$$B = -\frac{A}{2\beta},$$

wird unsere Formel folgende Gestalt erhalten:

$$\sigma_0 - \sigma = Bc + \frac{1}{2} B^2 \cdot \beta c^2. \qquad (10)$$

Wie wir schon erwähnt haben, ist β negativ, darum wird die Kurve für die Abhängigkeit der Erniedrigung $\sigma_0 - \sigma$ von der Konzentration c konvex zur Achse c sein. Diese Folgerung unserer Theorie wird durch die Meßergebnisse[3]) voll bestätigt.

Vergleichen wir Formel (10) mit der Formel (3) von Szyskowski für kleine Konzentrationen, so können wir diese Formel in folgender Gestalt schreiben:

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 \frac{b}{c} c - \frac{\sigma_0}{2} \frac{b}{c^2} \cdot c^2$$

und erhalten

$$B = \sigma_0 \frac{b}{c}, \quad -B^2\beta = \sigma_0 \frac{b}{c^2},$$

woraus wir für die Abhängigkeit zwischen β der Formel (6) resp. (4) und b der Formel (3) folgende Beziehung entnehmen:

$$\beta = -\frac{1}{\sigma_0 b}. \qquad (11)$$

II. Theoretische Betrachtungen.

1. Die Bedeutung der Beziehung $\alpha = 1$.

Hier möchten wir auf eine sehr interessante Folgerung unserer Theorie hinweisen. Aus der Tatsache, daß α in der Gleichung (7) nach der Beziehung (10) gleich eins ist, erhält die erste Gleichung (6) folgende Gestalt:

$$a_1 = kT.$$

Dann lautet die Gleichung (4) für kleines N wie folgt:

$$\sigma_0 - \sigma = k \cdot T \cdot N. \qquad (12)$$

Dieses Ergebnis bedeutet in Worten:

Jedes in der Oberfläche absorbierte Molekül erniedrigt die Oberflächenspannung, welche nichts anderes ist als die freie Energie der Oberflächeneinheit, um den gleichen Betrag, der gleich kT ist.

2. Die Bedeutung der Regel von Eötvös.

Auf den ersten Blick ist es nicht völlig klar, warum sich in dem Ausdruck (12) für die Erniedrigung der Oberflächenspannung die Boltzmannsche Konstante befindet, die bisher keine bedeutendere Rolle in der Theorie der Oberflächenspannung spielte. Darum suchte ich festzustellen, ob diese Konstante schon in irgendeiner Formel für die Oberflächenspannung aufgetreten ist. Ich fand, daß diese Konstante numerisch in der Eötvösschen Formel erscheint, obzwar die theoretische Deutung dieses Auftretens nicht klar ist.

Die Formel von Eötvös lautet: Das Produkt aus der Oberflächenspannung und molarer Oberfläche ist gleich einer gewissen Konstanten, die wir K bezeichnen, mal der Differenz zwischen der kritischen Temperatur ϑ und der Temperatur der Flüssigkeit T, vermindert um 6 Grad. Diese Formel lautet also:

$$\sigma (Mv)^{2/3} = K(\vartheta - T - 6), \qquad (13)$$

in ihr bedeutet M das Molekulargewicht, v das spezifische Volumen. Wenn N_0 die Avogadrosche Zahl ist, bedeutet

$$\left(\frac{Mv}{N_0}\right)^{2/3}$$

die Oberfläche der Flüssigkeit, welche von einem einzigen Moleküle eingenommen wird. Dann ist die Zahl der Moleküle in der Oberflächeneinheit

$$n = \left(\frac{N_0}{Mv}\right)^{2/3} \qquad (14)$$

wodurch die obenerwähnte Formel folgendes Aussehen erhält:

$$\frac{\sigma}{n} = \frac{K}{N_0^{2/3}} (\vartheta - T - 6). \qquad (15)$$

Der Ausdruck auf der linken Seite ist die freie Energie, die derjenigen Oberfläche, welche durch ein einziges Molekül eingenommen wird, zukommt. Auf der rechten Seite haben wir dann neben der Differenz der Temperaturen einen bestimmten Bruch, dessen numerischer Wert, wenn wir für K denjenigen Wert der Eötvösschen Konstante einsetzen, die bei den Gasen, deren Moleküle den einfachsten Bau haben, gemessen wurde, und zwar bei Sauerstoff, Stickstoff und Argon:

$$\frac{K}{N_0^{2/3}} = \frac{2}{(6{,}1 \cdot 10)^{2/3}} = 2{,}78 \cdot 10^{-16}.$$

Vergleichen wir diesen Wert mit der doppelten Boltzmannschen Konstante

$$2 \cdot 1{,}372 \cdot 10^{-16} = 2{,}744 \cdot 10^{-16},$$

so sehen wir, daß dieser Wert von der doppelten Boltzmannschen Konstante nur um 1,3 Proz. differiert. In Anbetracht der ziemlich großen Ungenauigkeit der K-Werte ist die Übereinstimmung sehr gut. Das zeigt uns, daß es sich hier nicht nur um eine zufällige Übereinstimmung handelt, sondern um einen Mechanismus, in welchem die

20-13-102-2

[3]) Siehe z. B. Freundlich, loc. cit., S. 80, wo die Messungsergebnisse für Fettsäuren graphisch veranschaulicht sind.

Boltzmannsche Konstante eine wesentliche Rolle spielt.

Das Ergebnis unserer Betrachtung ist folgendes: Zwischen der Eötvösschen Konstante K, der Boltzmannschen Konstante k und der Avogadroschen Zahl N_0 ergibt sich folgende Beziehung:

$$K = 2k \cdot N_0^{2/3}. \qquad (16)$$

Dann erhält die Gleichung (15) in der Eötvösschen Form folgende Gestalt:

$$\frac{\sigma}{n} = 2k(\vartheta - T - 6), \qquad (17)$$

die wir in Worten folgendermaßen ausdrücken können: die freie Oberflächenenergie, die einem Oberflächenmolekül zukommt, ist gleich dem Produkte aus der doppelten Boltzmannschen Konstante und der Differenz zwischen der kritischen Temperatur der Flüssigkeit und der Temperatur, bei welcher die Oberflächenspannung gemessen wurde; diese Differenz ist dann noch um 6 Grad zu vermindern.

Durch Differenzierung der Formel (13) nach der Temperatur T erhalten wir

$$(Mv)^{2/3} \cdot \frac{d\sigma}{dT} + \frac{2}{3}\frac{\sigma}{v}(Mv)^{2/3} \cdot \frac{dv}{dT} = -K.$$

Durch die Einführung dieser Gleichung und der Formel (13) in den Ausdruck für die gesamte molare Oberflächenenergie

$$U_\omega = \left(\sigma - T\frac{d\sigma}{dT}\right) \cdot (Mv)^{2/3}$$

erhalten wir

$$U_\omega = K(\vartheta - T - 6) + KT = K(\vartheta - 6) \qquad (18)$$

und wenn wir numerisch Werte einsetzen:

$$K = 2k \cdot N_0^{2/3} = 1{,}973 \qquad (19)$$

erhalten wir endlich

$$U_\omega = 1{,}973(\vartheta - 6). \qquad (20)$$

Wir wollen nun versuchen, die Abweichungen vom normalen Werte der Konstante K in der Gleichung von Eötvös zu erklären. Zweierlei Erklärungen sind möglich, und zwar entweder durch die Assoziation der Moleküle oder durch die Annahme, daß die Gestalt der Moleküle nicht kubisch ist, welche Voraussetzung zur Ableitung der Gleichung (14) gemacht wurde.

a) Die Erklärung durch die Assoziation der Moleküle. Der Assoziationsfaktor p ist eine Zahl, die uns sagt, wieviel einfache Moleküle in einem assoziierten Molekül verbunden sind. Dann wird das Volumen des einen assoziierten Moleküls durch den Ausdruck

$$\frac{Mvp}{N_0}$$

gegeben.

Wenn wir weiter annehmen, daß die Gestalt des Moleküls kubisch ist, wird die Fläche einer Wand dieses Würfels

$$\left(\frac{Mvp}{N_0}\right)^{2/3}$$

sein. Wenn wir uns dann diese Moleküle, welche kubisch sind, in einer ebenen Schichtfläche anordnen, wird deren Menge in der Flächeneinheit

$$n = \left(\frac{N_0}{Mvp}\right)^{2/3}, \qquad (21)$$

wodurch die Formel (13) folgende Gestalt erhalten wird:

$$\frac{\sigma}{n} = K\left(\frac{p}{N_0}\right)^{2/3} \cdot (\vartheta - T - 6).$$

Soll diese Gleichung mit der Gleichung (14) in Einklang gebracht werden, muß

$$K = \frac{2kN_0^{2/3}}{p^{2/3}}$$

sein.

Die Gleichung von Eötvös (13) können wir dann in folgender Gestalt schreiben:

$$\sigma(Mv)^{2/3} = \frac{2kN_0^{2/3}}{p^{2/3}}(\vartheta - T - 6)$$

oder wenn wir hierher für $kN_0^{2/3}$ nach der Beziehung (19) den numerischen West einsetzen, ist

$$\sigma(Mv)^{2/3} = \frac{1{,}973}{p^{2/3}}(\vartheta - T - 6). \qquad (22)$$

Wir erhalten durch Differenzierung nach der Temperatur T

$$\frac{d\sigma(Mv)^{2/3}}{dT} = -\frac{1{,}973}{p^{2/3}} - \frac{2}{3}\frac{1{,}973}{p^{2/3}} \cdot \frac{dp}{dT}\vartheta - T - 6). \qquad (23)$$

Für die gesamte molare Oberflächenenergie erhalten wir dann

$$U_0 = \frac{1{,}973}{p^{2/3}}(\vartheta - 6) - \frac{2}{3}\frac{1{,}973}{p^{2/3}} \cdot \left|\frac{dp}{dT}\right| \cdot T \cdot (\vartheta - T - 6).$$

Diesen Ausdruck können wir mit Rücksicht auf die Gleichung (22) in folgender Gestalt schreiben:

$$U_0 = \frac{1{,}973}{p^{2/3}}(\vartheta - 6) - \frac{2}{3}\frac{1{,}973}{p^{2/3}} \cdot \left|\frac{dp}{dT}\right|. \qquad (24)$$

Jetzt werden wir auf Grund der Gleichung (22) die Größe der Assoziation des Wassers bestimmen, und zwar in Abhängigkeit von der Temperatur. Dazu werden wir die Meßergebnisse verwenden, die Bennett und Mitchell[4]) in ihrer Arbeit anführen:

[4]) Bennett und Mitchell, Z. physik. Chem., Abt. B 84, 494 (1913).

Tafel für die Berechnung der Assoziation des Wassers.

Absolute Temp. T	Oberflächenspann. σ	$\sigma (Mv)^{2/3}$	p	x	$\frac{1}{2}(1-x)$
273	73,22	502,8	1,78	0,146	0,427
323	65,93	456,8	1,64	0,220	0,390
373	57,15	403,8	1,55	0,295	0,352

Die Bedeutung der Größe x werden wir sogleich erklären.

Nehmen wir an, daß es nur um Assoziation zu Doppelmolekülen geht. Benennen wir x das Verhältnis von einfachen nicht assoziierten Molekülen zur Gesamtzahl der Moleküle; wenn es um die Menge eines Mols geht, ist es das Verhältnis der einfachen Moleküle zur Avogadroschen Zahl. Dann ist das Verhältnis der Doppelmoleküle zur Avogadroschen Zahl N_0.

Aus der Gleichung

$$\frac{N_0}{p} = xN_0 + \frac{1-x}{2}N_0$$

folgt die Beziehung zwischen x und p

$$x = \frac{2}{p} - 1.$$

Diese ganze bisher entwickelte Theorie hat jedoch eine Schwäche: Bei der Ableitung der Formel (22) nahmen wir schweigend an, daß die Assoziation in der Oberflächenschicht genau so groß ist wie die Assoziation im Inneren der Flüssigkeit. Diese Voraussetzung ist jedoch gar nicht nötig, und es scheint, wie wir noch weiter sehen werden, daß einige Erscheinungen gegen sie sprechen.

Theoretisch gibt es zwei Möglichkeiten. Die eine ist, daß die Assoziation in der Oberflächenschicht kleiner ist, die zweite, daß sie größer ist, als im Inneren der Flüssigkeit. Betrachten wir den ersten Fall in dem Grenzfall, daß die Flüssigkeit nur im Inneren assoziiert ist, nicht auf der Oberfläche. Dann wird die Moloberfläche $(Mv)^{2/3}$ kleiner als im Falle ohne Assoziation (natürlich unter der Voraussetzung, daß mit der Assoziation die Verkleinerung des molaren Volumens entsteht). Aus diesem Grunde wird das Produkt

$$\sigma (Mv)^{2/3} \text{ kleiner als } 1{,}973\,(\vartheta - T - 6).$$

Nur unter dieser Voraussetzung nämlich, daß die Flüssigkeit im Inneren assoziiert ist, läßt sich bei einigen organischen Stoffen die Abweichung von den normalen Werten der Konstante von Eötvös mit diesem Gesetze für die Glieder der homologischen Reihen[5]) verbinden.

[5]) Freundlich, loc. cit., S. 86.

Die Oberflächenspannung der Glieder der homologischen Reihen hat beinahe den gleichen Wert. Das folgt aus unserer Gleichung (17) unter diesen Voraussetzungen:

1. Die Glieder der homologischen Reihe müssen beinahe gleiche kritische Temperatur haben.

2. In der Flächeneinheit der Oberflächenschicht muß beinahe dieselbe Zahl der Moleküle sein. Diese zweite Voraussetzung weist darauf hin, daß die Moleküle mit längeren Kohlenstoffketten in der Oberflächenschicht senkrecht gestellt werden, so daß ihre Zahl in der Oberflächeneinheit unabhängig von der Länge ihrer Kohlenstoffkette ist. Als Beispiel führen wir die Alkohole an:

Name des Alkohols	Kritische Temperatur in C	Oberflächenspannung bei der Temperatur 20° C
Methylalkohol	240	22,61
Äthylalkohol	243	22,27
Propylalkohol	266	22,99
Butylalkohol	270	22,85

Dasselbe gilt für niedere Homologe der Fettsäuren, welche auch beinahe dieselbe kritische Temperatur haben, die um 330° C liegt.

b) Die Erklärung durch die Form der Moleküle. In der Voraussetzung, daß das Molekül die Form eines Parallelepipeds mit den Kanten a, b, c hat, wird das Volumen dieses Parallelepipets abc. Da dieses Volumen auch durch das Verhältnis zwischen (Mv) und der Avogadroschen Zahl N_0 ist, haben wir die Gleichung

$$abc = \frac{Mv}{N_0}.$$

Wenn wir dieses Parallelepiped in eine Oberflächenschicht einordnen, wird im Falle, in dem die Kante C senkrecht zu dieser Fläche steht, die Zahl der Moleküle in der Flächeneinheit durch folgende Gleichung gegeben:

$$n_0 = \frac{1}{ab} = \frac{c}{abc} = \frac{c}{\sqrt[3]{abc}} \cdot \left(\frac{N_0}{Mv}\right)^{2/3}.$$

Durch die Einführung des Wertes Mv aus eben erwähntem Ausdruck in die Formel (13) erhalten wir

$$\frac{\sigma}{n_0} = \frac{\sqrt[3]{abc}}{c} \cdot \frac{K}{N_0^{2/3}}(\vartheta - T - 6).$$

Soll dann diese Beziehung mit der Gleichung (17) identisch sein, muß

$$K = 2kN_0^{2/3} \cdot \frac{c}{\sqrt[3]{abc}}$$

sein.

Durch Einführung dieses Ausdrucks in die Gleichung von Eötvös (13) erhält jene folgende Gestalt:

$$\sigma (Mv)^{2/3} = 2k N_0^{2/3} \cdot \frac{c}{\sqrt[3]{abc}} (\vartheta - T - 6),$$

weitere Substitution von kN_0 nach der Gleichung (19) ergibt

$$\sigma (Mv)^{2/3} = 1{,}973 \cdot \frac{c}{\sqrt[3]{abc}} (\vartheta - T - 6).$$

Wir werden den Bruch auf der rechten Seite dieser Gleichung Molekülfaktor in bezug zur Oberflächenspannung nennen. Nach den Ansichten von Hardy-Langmuir-Harkins, von denen wir später sprechen werden, kann man erwarten, daß die längste Kante des Moleküls senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche stehen wird. Aus diesem Grunde wird stets der Molekülformfaktor größer als eins sein. Mit steigender Temperatur wird die Wärmebewegung der Moleküle immer mehr diese Molekülanordnung in der Oberfläche stören, aus welchem Grunde sich erwarten läßt, daß dieser Faktor sich mit steigender Temperatur vermindern wird.

Bei der Annahme, daß die Moleküle in rhombischer Weise angeordnet sind, bei der $b = a$ und das Verhältnis $c:a$ mit dem Buchstaben l von uns bezeichnet wird, erhalten wir:

$$\sigma (Mv)^{2/3} = 1{,}973 \cdot l^{1/3} \cdot (\vartheta - T - 6).$$

Es ist wahrscheinlich, daß sich durch die erwähnte Erklärung, wie bei Tristearin und Tripalmitin, der große Wert der Konstante von Eötvös (K) bei hochmolekularen Fetten erklären läßt, bei denen nach Messungen von Walden und Jäger[6]) diese Konstante größer ist als die Zahl 5 (fünf). Es scheint, daß eine gewisse Beziehung zwischen den Kristallformen von solchen hochmolekularen Verbindungen und der Größe der Konstante K besteht. Leider konnte ich in der Literatur die Angaben über die Kristallformen dieser Fetten nicht finden.

3. Über die Lage der Moleküle der oberflächenaktiven Stoffe auf der Oberfläche der Lösungen.

Aus dem Vorzeichen der Größe β können wir über die Lage des elektrischen Dipols in bezug auf die Flüssigkeitsoberfläche urteilen. Im Falle von großer Verdünnung können wir von der Theorie ausgehen, die von Hardy, Langmuir und Harkins aufgebaut wurde, und deren Hauptgedanken folgende sind[7]):

Es ist nötig, zwei Arten von Molekülen zu unterscheiden, symmetrische Moleküle, zu denen Pentan und Benzol gehören, und ausgesprochen unsymmetrische Moleküle, zu denen die der Alkohole, Fettsäuren, Amine usw. gehören. Der Charakter dieser letzterwähnten Moleküle ist ausgesprochen polar: die Kohlenwasserstoffgruppe oder -kette steht einer —OH, —COOH, —NH_2-Gruppe gegenüber, bei denen man das Vorhandensein starker Molekularfelder annehmen muß. Dieses starke Molekularfeld würde, falls das „aktive" Radikal an die Oberfläche gelangte, eine größere Oberflächenspannung bedingen. Da nun die freie Oberflächenenergie einem Minimum zustrebt, so ist zu erwarten, daß bei Flüssigkeiten mit unsymmetrischen Molekülen diese in der Oberfläche so gelagert sind, daß die Kohlenwasserstoffgruppe nach außen, die polare Gruppe nach innen liegt, so daß die Oberfläche der polaren Flüssigkeiten aus inaktiven Radikalen besteht.

Ich sehe keinen Grund dafür, warum wir diese ursprünglich für reine Stoffe aufgebaute Theorie nicht auch auf die Lösungen von oberflächenaktiven Stoffen, wenigstens bei größeren Verdünnungen, übertragen könnten. Nach den heutigen Anschauungen über den elektrischen Ursprung der chemischen Kräfte kann man den obenerwähnten aktiven Teil des Moleküles mit demjenigen Teile des Moleküles, in dem der elektrische Dipol sitzt, identifizieren. Aus diesem Grunde können wir annehmen, daß bei großer Verdünnung der elektrische Dipol des Moleküles von oberflächenaktiven Stoffen senkrecht zur Oberfläche gestellt ist; in der Oberfläche liegt dann allein die Kohlenstoffkette.

Bei größeren Konzentrationen findet dann die gegenseitige Wirkung der Dipole aufeinander statt. Durch diese Wirkung lenkt sich der Dipol aus der zur Oberfläche senkrechten Stellung ab. Weiter können wir annehmen, daß sich die Dipole durch gegenseitige Kräfte so anordnen, daß ihre gegenseitige Anziehung stärker als ihre Abstoßung sein wird.

Unter dieser Voraussetzung begreifen wir das negative Vorzeichen der Größe β. Dieses Vorzeichen bewirkt in den graphischen Abbildungen für die Abhängigkeit der Oberflächenspannungserniedrigung $\sigma_0 - \sigma$ von der Konzentration c, daß diese Kurven konvex zur c-Achse neigen. Aus dem Erwähnten ist auch klar, daß β teilweise von denselben physikalischen Größen abhängig ist wie das elektrische Dipolmoment. Wir können eine eindeutige Abhängigkeit zwischen β und der Größe des elektrischen Dipolmomentes jedoch

[6]) Freundlich, loc. cit., S. 42.

[7]) Siehe die Übersicht dieser Theorie bei Freundlich, loc. cit., S. 51.

nicht erwarten. Erstens ist β abhängig von der Größe der elektrischen Ladung l und der Entfernung l der ungleichen Ladungen des Dipols, wahrscheinlich in anderer Verbindung als in dem Produkte el, welches uns die Größe des elektrischen Dipols angibt, und dann entscheiden sicher auch noch andere Eigenschaften der Moleküle neben den beiden erwähnten Größen des Dipols über ihre gegenseitige Anziehung, wie z. B. der Widerstand gegen Zusammendrückung eines Teils des Moleküles gegen das andere.

4. Über die Bedeutung der bisherigen Beobachtungen für die Grenzfläche: wässerige Lösung/Quecksilber.

Anders geht es auf der Grenzfläche zwischen der Lösung von oberflächenaktiven Stoffen und dem Quecksilber zu. Hier schließen wir umgekehrt aus der Forderung, daß die Zwischengrenzflächenenergie zum Minimum strebt, darauf, daß die elektrischen Dipole in der Grenzfläche: Lösung/Quecksilber liegen. Wir werden uns bemühen, die Richtigkeit dieser Annahme aus den Erscheinungen auf der elektrokapillarischen Parabel zu beweisen.

Durch die Verbindung der Theorie von Langmuir-Harkins mit unserer Theorie der biologisch positiven und negativen Stoffe[8]) bekommen wir folgendes Bild über die Lagerung der Moleküle von oberflächenaktiven Stoffen in der Grenzfläche Lösung/Quecksilber.

Das Molekül des oberflächenaktiven Stoffes wird durch seinen nichtaktiven Teil, der regelmäßig aus einer Kohlenstoffkette besteht, in der Grenzfläche gehalten. Dann kommt bei biologisch negativen Stoffen der negative Pol und erst dann, von dem festhaltenden Teile weiter entfernt, der positive Pol. Dieser ganze Teil des Moleküls ist sozusagen in der Grenzfläche direkt an der Oberfläche des Quecksilbers eingefügt. Der negative Pol liegt in der Grenzschicht unmittelbar unter demjenigen Teile des Moleküls, welcher in gewissem Sinne das Molekül in dieser Grenzschicht hält. Aus diesem Grunde ist klar, daß es schwerer ist, diesen elektrischen Dipol senkrecht zur Quecksilberoberfläche zu stellen, damit der negative Pol in der Lösung, der positive in der Grenzschicht verankert wäre, als umgekehrt, das heißt, damit der negative Pol in der Grenzschicht, der positive dann in der Lösung wäre. Bei den biologisch-positiven Stoffen wird es umgekehrt sein, bei ihnen läßt sich der Dipol schwerer senkrecht zur Oberfläche stellen in der Weise, daß der positive Pol in der Lösung, der negative in der Quecksilberoberfläche wäre.

Der Grund dieser Erscheinung dürfte folgender sein: soll derjenige Pol, der im Molekül unmittelbar dem befestigenden Teil folgt, aus der Grenzschicht entfernt werden, ist es zuerst nötig, den befestigenden Teil aus der Grenzfläche herauszureißen. Dazu ein etwas drastischer Vergleich: Denken wir uns einen Baum, der durch den Wind zur Erde gebogen ist, ohne zu brechen. Dann ist es sicher viel einfacher, diesen Baum so zu stellen, daß die Krone nach oben und die Wurzeln unten im Boden sind, als diesen Baum aus dem Boden herauszureißen und ihn mit den Wurzeln nach oben zu stellen.

Wenn wir diese ganze Betrachtung auf die Elektroden übertragen, bedeutet das: auf der Kathode läßt sich der Dipol des biologisch negativen Stoffes schwerer senkrecht zur Quecksilberoberfläche stellen als auf der Anode, weil auf der Kathode gerade derjenige Pol abgestoßen wird, der durch den festhaltenden Teil bei der Quecksilberoberfläche festgehalten ist. Demgegenüber wird der andere Teil bei dieser Oberfläche nur durch die Anziehungskraft des Spiegelbildes in der Quecksilberoberfläche, das umgekehrt geladen ist, festgehalten.

Im Falle, daß sich der Moleküldipol von der Quecksilberoberfläche ablenkt, entsteht (wie wir es auf der freien Oberfläche der Lösung erwarten) eine Anordnung der Art, daß die Dipole, die zur Oberfläche des Quecksilbers quergestellt sind, eine größere gegenseitige Anziehung aufweisen als gegenseitige Abstoßung.

Solange die Dipole in der Oberfläche des Quecksilbers liegen, konnte sich ihre gegenseitige Anziehung nicht entwickeln, weil die Ladung von jedem Dipol durch die Ladung des Spiegelbildes des Dipols in der Quecksilberoberfläche neutralisiert war. Erst dann, wenn sich die Dipole teilweise von der Quecksilberoberfläche abtrennen, kann ihre gegenseitige Anziehung auftreten.

Da die gegenseitige Anziehung der Dipole die Vergrößerung der Oberflächenspannung bedeutet, ist aus unserer Betrachtung begreiflich, daß die biologisch negativen Stoffe auf der Anode weniger oberflächenaktiv als auf der Kathode sind, weil sie — wie wir schon erwähnten — sich an der Kathode schwerer senkrecht zur Oberfläche stellen werden als auf der Anode.

Das Schlußresultat dieser ganzen Betrachtung können wir folgendermaßen formulieren:

Die biologisch negativen Stoffe erniedrigen hauptsächlich den rechten (kathodischen) Ast der elektrokapillaren Parabel. Bei den biologisch

[8]) Kolloid-Z. **101**, 189 (1942).

positiven Stoffen wird es umgekehrt sein, sie erniedrigen in erster Linie den linken (anodischen) Ast dieser Parabel.

Die Resultate der Messungen von Gouy[9]) über den Einfluß von Nichtelektrolyten auf die Elektrokapillar-Kurve beweisen voll dieses Ergebnis unserer Theorie. Denn die Alkohole, Zucker und Fettsäuren, Stoffe von biologisch negativem Charakter, erniedrigen den rechten Ast der elektrokapillarischen Parabel mehr als den linken.

Unsere Betrachtungen können wir noch weiterführen: wenn sich das Molekül mit seinem Dipol mehr senkrecht zur Oberfläche stellt, dann findet ein gewisser Kampf zwischen diesem polaren Molekül und dem Wassermolekül um Platz an der Quecksilberoberfläche statt. Denn einfache Wassermoleküle haben einen großen elektrischen Dipol, der viel größer ist als bei der Mehrzahl anderer Stoffe. Die von Gouy angeführten Messungen zeigen, daß nur sehr wenige Stoffe diesen Kampf mit den Wassermolekülen gewinnen, so daß bei nur etwas größeren elektrischen Spannungen die Mehrzahl der Stoffe von der Quecksilberoberfläche verschwindet.

Aus der angeführten Theorie läßt sich noch eine von Gouy beobachtete Erscheinung erklären. Bei größeren Konzentrationen durch die gegenseitige Anziehung der Dipole entsteht die totale Abtrennung von der Quecksilberoberfläche erst bei größeren Potentialen; aus diesem Grunde schwindet auch der Einfluß dieser Stoffe an der Quecksilberoberfläche erst bei größeren Potentialen. Das kann man leicht durch einige Beispiele von Gouy belegen. Fig. 1 ist aus seiner Arbeit entnommen und bedeutet den Einfluß von

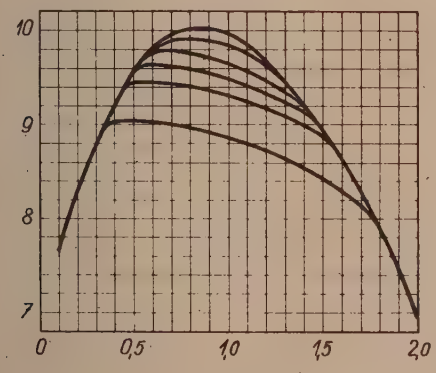


Fig. 1

[9]) Gouy, Ann. Chim. phys. B. 8, 291 (1906).

tertiären Amylalkohol auf die elektrokapillare Kurve. Die oberste Kurve ist die des reinen Elektrolyten ($^1/_2$ M Na_2SO_4). Darunter sind die Meßergebnisse bei Zugabe des erwähnten Alkohols der Konzentrationen: $^1/_{80}\,M$, $^1/_{40}\,M$, $^1/_{20}\,M$, $^1/_{10}\,M$ und die gesättigte Lösung, deren Konzentration nicht angegeben ist.

5. Die Bedeutung der Fälle, in denen α von 1 differiert.

Wie wir schon angeführt haben, zeigen uns die Meßergebnisse, daß in der Mehrzahl der Fälle die Konstante α gleich 1 ist. Das führte zu interessanten Ableitungen über die Größe der Erniedrigung der Oberflächenspannung, die einem Molekül des oberflächenaktiven Stoffes, das in der Oberfläche absorbiert ist, zukommt. Für die Erniedrigung der Oberflächenspannung von wässeriger Lösung der Fettsäuren gilt bei mittleren Konzentrationen die Gleichung[10])

$$\Delta = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = \beta \cdot c^{\alpha},$$

in der β und α Konstanten sind, wobei α ungefähr 0,7 ist. Dieser Wert der letzterwähnten Konstante ändert sich nur sehr wenig von einer Fettsäure zur anderen. Soll dieser Wert von α mit unseren bisherigen Betrachtungen übereinstimmen, müssen wir die Assoziation der Moleküle der Fettsäuren in der Oberflächenschicht ihrer Lösungen voraussetzen. Diese Assoziation ist sehr wahrscheinlich und ich werde in einer meiner Arbeiten auf sie zurückkehren.

6. Theorie der Oberflächenspannung von Lösungen der oberflächeninaktiven Stoffe und deren Beziehung zur Dielektrizitätskonstante dieser Lösungen

Bisher schlossen wir nur die Lösungen der oberflächenaktiven Stoffe in den Kreis unserer Betrachtungen ein. Es ist ganz natürlich, daß sich zum Schluß dieser Arbeit die Frage einstellt, ob es nicht möglich wäre, durch die hier skizzierte Theorie die Vergrößerung der Oberflächenspannung von oberflächeninaktiven Stoffen zu erklären. Bei der Gültigkeit der Gleichung (17) kann die Vergrößerung der Oberflächenspannung nur durch die Erhöhung der Anzahl der Moleküle in der Oberflächeneinheit der Flüssigkeit bewirkt werden.

In einfachster Weise können wir diese Vergrößerung folgendermaßen erklären: die oberflächeninaktiven Stoffe, zu denen in erster Linie

[10]) Freundlich, loc. cit., S. 82.

die Salze gehören, vermindern die Assoziation des Lösungsmittels. Dann werden in der Oberflächeneinheit der Flüssigkeit mehr molekulare Individuen sein, durch die nach Gleichung (17) die Vergrößerung der Oberflächenspannung entsteht. Dabei muß es nicht um die Verminderung der Assoziation im ganzen Flüssigkeitsvolumen gehen, sondern in erster Linie um die Verminderung der Assoziation in der Oberflächenschicht. Die Ergebnisse der Messungen der Dielektrizitätskonstante jedoch entsprechen der Theorie, durch welche wir diese Messungen erklären werden; sie beweisen, daß es sich um die Verminderung der Assoziation im ganzen Flüssigkeitsvolumen handelt.

Messungen der Dielektrizitätskonstante wässeriger Lösungen wurden unter anderen von Pechhold[11]) (Fig. 2) ausgeführt. Die nach

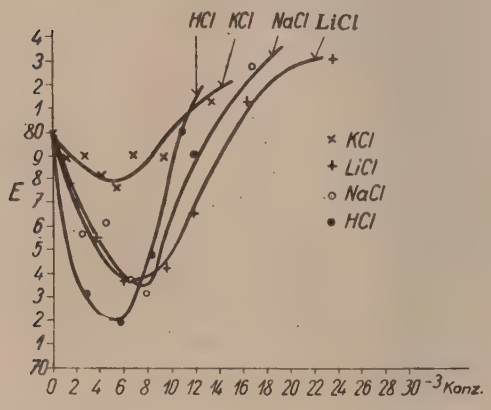


Fig. 2

diesen Messungen aufgezeichneten Kurven zeigen folgenden interessanten Verlauf: die Dielektrizitätskonstante von Salzlösungen sinkt bei kleinen Konzentrationen unter die Dielektrizitätszskonstante des reinen Wassers. Bei größeren Konzentrationen steigt sie bis über die ursprüngliche Dielektrizitätskonstante des reinen Wassers. Also bei geringen Konzentrationen entsteht ein gewisses Minimum der Dielektrizitätskonstante, dessen Tiefe sich in dieser Ordnung vermindert.

$$HCl > NaCl > LiCl > KCl.$$

Es scheint, daß diese Ordnung auch bei der Größe der auf dieses Minimum folgenden Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante beibehalten wird. Dieses Minimum liegt bei ca. $\frac{6\,n}{1000}$ Lösungen.

Wie ich in meiner Arbeit: „Beitrag zur Theorie der Dielektrizitätskonstante“[12]) zeigte, können wir bei Molekülen mit der Dielektrizitätskonstante zweierlei Arten der Assoziation voraussetzen: die Assoziation, bei welcher sich die elektrischen Momente der Moleküle addieren, und eine solche, bei welcher sie sich gegenseitig aufheben. Die Assoziation, bei welcher sich die Momente addieren, nennen wir die Assoziation erster Art, die Assoziation dagegen, bei welcher sie sich gegenseitig aufheben, die Assoziation zweiter Art. Diese zwei Arten der Assoziation sind in der Fig. 3 abgebildet. Es läßt sich voraussetzen, daß die durch die Assoziation zweiter Art verbundenen Doppelmoleküle stabiler sein werden als die Moleküle, die durch die erste Art verbunden sind. Wenn also (wie wir bei der Erklärung der Vergrößerung der Oberflächenspannung von Salzlösungen erwähnten) der Zusatz von Salz die Assoziation vermindert, so überwiegt die

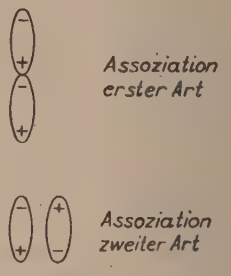


Fig. 3

Disassoziation der Doppelmoleküle, die auf die erste Art assoziiert sind. Erst bei größeren Konzentrationen, wenn die Doppelmoleküle, die auf die erste Art assoziiert waren, größtenteils gespaltet sind, findet die Diassoziation der Moleküle, die auf die zweite Art assoziiert sind, in größerem Maße statt. Weil bei dieser Spaltung immer aus einem Doppelmolekül ohne elektrisches Moment zwei Moleküle mit elektrischem Moment entstehen, begreifen wir, warum bei dieser Spaltung die Dielektrizitätskonstante steigen muß.

Die Messungen Pechholds überzeugen uns, wie es scheint, daß wir für jede Gattung der Ionen ein ganz bestimmtes Verhältnis für die Größe der Disassoziation der Moleküle haben, die

[11]) Pechhold, Ann. Physique B. 83, 427 (1927).

[12]) Rozprav. Čes. Akad., č. 9, 1920, r. XXIV.

auf die erste Art assoziiert sind, zur Größe der Disassoziation der Moleküle, die auf die zweite Art assoziiert sind. Nach seinen Meßergebnissen ist dieses Verhältnis bei KCl das geringste; dies bedeutet, daß dieses Salz die zweite Art der Assoziation der Wassermoleküle verhältnismäßig mehr verdrängt als andere Salze. Dieses Salz spaltet also mehr die Doppelmoleküle ohne elektrischen Dipol. Die Tatsache, daß bei Wasser ein Teil der Moleküle in Doppelmoleküle assoziiert ist, die ein zweifaches elektrisches Moment gegenüber einfachen Molekülen haben, bezeugen die Messungen von Jona[13]) über die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Wassers von der Temperatur. Nach diesen Messungen verkleinert sich die Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur viel schneller, als für den Ausdruck von Lorenz-Lorentz die Formel von Debye fordert. Da nach unserer Theorie die nach erster Art assoziierten Moleküle weniger stabil sind, werden diese in erster Reihe mit steigender Temperatur dissoziieren. Daher die schnelle Verminderung der Dielektrizitätskonstante. Ähnliche schnelle Verminderung wurde auch von Jona bei Methylalkohol festgestellt. Dieser Tatsache entspricht gut das Resultat von Pechholds Messungen, daß es bei alkoholischen Salzlösungen eine ähnliche Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Salzkonzentration wie bei wässerigen Lösungen gibt.

Zur Erklärung dieser Fragen könnten Pechholds Messungen, auf andere Temperaturen erweitert, sehr viel beitragen.

Nun wollenwir auf eine Frage zurückkommen. Auf S. 136 sprachen wir von der Möglichkeit, daß die Assoziation in der Oberflächenschicht nicht dieselbe sein muß wie die Assoziation im Innern der Flüssigkeit. Weil die großen elektrischen Dipole von der Flüssigkeitsoberfläche ins Innere abgestoßen werden, läßt sich erwarten, daß sich in der Oberflächenschicht vor allem die durch die zweite Art assoziierten Doppelmoleküle befinden, dagegen nur sehr wenige auf die erste Art assoziierte Doppelmoleküle. Aus diesem Grunde begreifen wir jetzt diese verhältnismäßig kleine Verminderung der Assoziation mit der Temperatur, welche uns in der Tabelle I auf S. 136 erscheint.

[13]) Jona, Physik. Z., B. 20, 14 (1919).

Zusammenfassung.

1. Es wird unter einer sehr einfachen Voraussetzung, daß nämlich die Erniedrigung der Oberflächenspannung direkt proportional der Konzentration des gelösten Stoffes in der Oberfläche ist, eine Formel abgeleitet, aus welcher dieses Ergebnis folgt: jedes in der Oberfläche absorbierte Molekül erniedrigt die Oberflächenspannung um den gleichen Betrag, der gleich kT ist.

2. Die Formel von Eötvös wird so lauten: die freie Oberflächenenergie eines reinen Stoffes, die einem Oberflächenmolekül zukommt, ist gleich dem Produkte aus der doppelten Boltzmannschen Konstante und der Differenz zwischen der kritischen Temperatur der Flüssigkeit und der Temperatur, bei welcher die Oberflächenspannung gemessen wurde. Zweierlei Erklärungen für die Abweichungen von dieser Regel sind möglich, und zwar entweder durch die Assoziation der Moleküle oder durch die Voraussetzung, daß die Gestalt der Moleküle nicht kubisch ist, sondern die Form eines Parallelepipeds hat.

3. Die Lage der Moleküle der oberflächenaktiven Stoffe auf der Oberfläche der Lösungen wird diskutiert.

4. Die Bedeutung unserer Theorie für die Grenzfläche: Lösung/Quecksilber wird besprochen.

5. Soll die Formel für die Erniedrigung der Oberflächenspannung von wässerigen Lösungen der Fettsäuren mit unserer bisherigen Betrachtung übereinstimmen, müssen wir die Assoziation der Moleküle der Fettsäuren in der Oberflächenschicht ihrer Lösungen voraussetzen.

6. Zuletzt wird die Theorie der Oberflächenspannung von Lösungen der oberflächeninaktiven Stoffe und deren Beziehung zur dielektrischen Konstante dieser Lösungen besprochen.

Aus dem Institut für anorganische Chemie der Universität Sofia/Bulgarien.

Typisches Gelwasser in reinen Salzkristallsystemen.

Von N. Kolarow (Sofia, Bulgarien).

(Eingegangen am 14. September 1942)

In einer meiner früheren Arbeiten[1]) habe ich an „frischen" und an bei 90° „gealterten" NaCl- und KCl-Präparaten gezeigt, daß die reinen Salzkristallsysteme bivariant gebundenes Wasser enthalten und daß dessen Menge und Verhalten sowie die hydrolytische Spaltung der untersuchten Salzkristallsysteme vom Erhitzen, Zerreiben und Alter des Kristallsystemes abhängen.

Einen Teil der „frischen" NaCl- und KCl-Präparate habe ich zwei Jahre bei Zimmertemperatur in Jenaer Flaschen aufbewahrt, um das bivariant gebundene Wasser und die hydrolytische Spaltung nach dieser Zeit zu untersuchen. Die Messungen wurden auf die beschriebene Weise[1]) in demselben elektrischen Ofen, den gleichen Porzellantiegeln und Exsikkatoren mit 25 Proz. bzw. 37 Proz. H_2SO_4 ausgeführt.

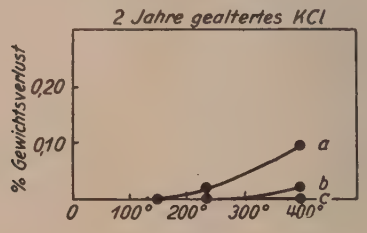


Fig. 1

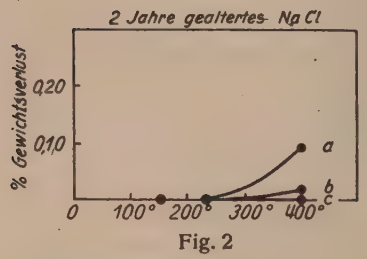


Fig. 2

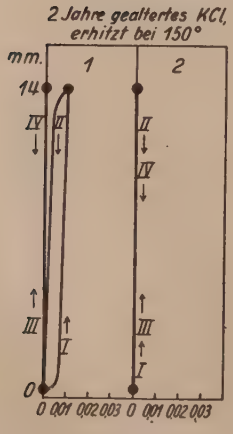


Fig. 3

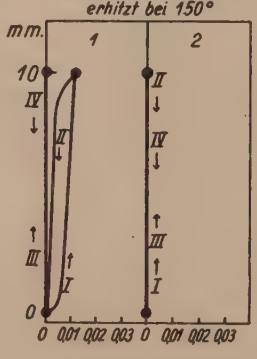


Fig. 4

Im Vergleich zu den vor zwei Jahren gefundenen Ergebnissen zeigen Fig. 1, 2, 3 und 4 folgendes.

1. Der Wasserverlust ist bei den drei Vorbehandlungstemperaturen (150°, 230° und 400°) bei manchen Präparaten Null, bei anderen sehr klein. In Fig. 1 und 2 gilt Kurve *a* für $^1/_{60}$ Std., Kurve *b* für $^1/_3$ Std. und *c* für 3 Stunden zerriebene Präparate. Das jetzt gefundene Verhalten zeigt, daß die Systeme während des zweijährigen Stehens ziemlich „alt" geworden sind. „Frisches", $^1/_{60}$ Std. zerriebenes und auf 400° erhitztes KCl verliert z. B. 0,40 Proz. seines Wassergehaltes, nach zweijährigem Stehen ebenfalls auf 400° gebracht jedoch nur 0,10 Proz.

2. Der Gehalt an bivariant gebundenem Wasser ist nach zwei Jahren viel kleiner. Fig. 3 und 4 zeigen, daß der allgemeine Charakter der untersuchten Erscheinung beibehalten wird. In diesen Figuren ist die Reihenfolge der Kurven für Be- und Entwässern in der Versuchsreihenfolge mit römischen Ziffern bezeichnet. Auf der Abszisse ist der auf das trockenste Salz bezogene Wassergehalt in Prozent aufgetragen, auf der Ordinate der Wasserdampfdruck. Dieser wurde über wasserfreiem $CaCl_2$ und den Salzen, die vorher auf 150°, 230° und 400° erhitzt waren, als Null angenommen, obgleich ein kleiner Unterschied zwischen dem Wasserdampfdruck über dem wasserfreien $CaCl_2$ und den erhitzten Salzen besteht. Die Diagramme 1 in der Fig. 3 und 4 beziehen sich auf $^1/_{60}$ Std. und die Diagramme 2 auf $^1/_3$ und 3 Stunden zerriebene Pulver, auf 150° erhitzt. Bei den auf 230° und 400° erhitzten Pulvern konnte bivariant gebundenes Wasser meßbar nicht festgestellt werden.

3. Die hydrolytische Spaltung dieser in denselben Reagenzröhren, mit gleichkonzentrierter HCl (0,0001 n) und Methylrot als Indikator untersuchten zweijährigen NaCl- und KCl-Präparate ist merklich kleiner.

Im Zusammenhang mit dem oben Dargestellten war es von Interesse, die Menge und das Ver-

[1]) N. Kolarow, Kolloid-Z. 90, 28 (1940).

halten des bivariant gebundenen Wassers eines zunächst feuchten, danach außerordentlich langsam re- und auskristallisierten Kristallsystemes, d. h. eines Systems möglichst gleichgewichtsartig bei Zimmertemperatur und entsprechender Umgebung von feuchter Luft, zu untersuchen. Ein solches besaß ich in zehnmal umkristallisiertem und in ungefähr sieben Jahren in Jenaer Flaschen mit eingeschliffenem Stopfen außerordentlich langsam re- und auskristallisiertem KCl. Die Re- und Auskristallisation fand in diesem Falle so langsam statt, weil das Wasser nur durch den Schliff effundieren konnte.

Von diesem KCl zerrieb ich einige Proben zu je 5 g 1 Min. und $^1/_2$ Std.; sofort danach brachte ich sie in Porzellantiegel und erhitzte bis zur Gewichtskonstanz auf 150° bzw. 400°.

Jeder Tiegel hatte eine bestimmte Stelle auf der Porzellanplatte im elektrischen Ofen und wurde wegen der Möglichkeit des Zerspritzens der Salze mit einem Porzellandeckel bedeckt.

Aus den in Fig. 5 dargestellten Ergebnissen (Kurve *a* für die 1 Min. und *b* für die $^1/_2$ Stunde zerriebene Probe) ist für den Zusammenhang: Temperatur/Wasserverlust zu ersehen, daß das kürzere Zeit zerriebene KCl an Gewicht mehr abnimmt als das länger zerriebene.

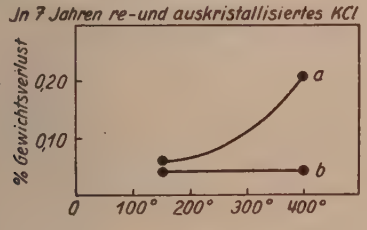


Fig. 5

Nach Erreichen der Gewichtskonstanz für die betreffende Temperatur wurde das Pulver nach der van Bemmelenschen Methode bei Zimmertemperatur nacheinander bewässert und entwässert in Exsikkatoren über 25 Proz. Schwefelsäure und wasserfreiem Calciumchlorid. Die Porzellantiegel veränderten bei Erhitzen und über 25 Proz. H_2SO_4 und wasserfreiem $CaCl_2$ ihr Gewicht nicht.

Die Ergebnisse der so ausgeführten Versuche sind in Fig. 6 und 7 dargestellt. Mit römischen Ziffern ist die Reihenfolge der Be- und Entwässerungskurven bezeichnet. Auf der Abszisse ist die Änderung des Wassergehaltes, d. h. des Gewichtes des zerriebenen Pulvers bei Umtausch der Exsikkatoren in mg, auf der Ordinate der Wasserdampfdruck aufgetragen, bei dem dieser über wasserfreiem $CaCl_2$ und auf 150° und 400° erhitzten Proben bedingt auch als Null angenommen worden ist.

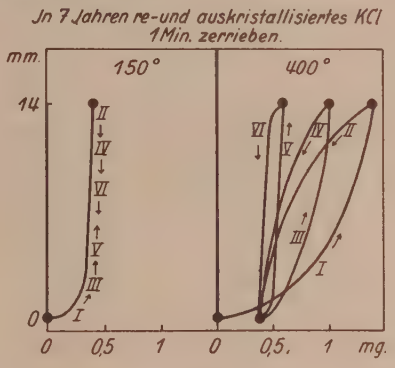


Fig. 6

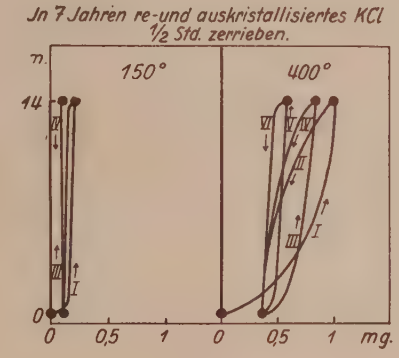


Fig. 7

Aus den Kurven ist zu ersehen, daß bei diesem KCl bei gleicher Zerreibungsdauer die Proben, erhitzt bei 400°, beträchtlich mehr Wasser bivariant aufnehmen bzw. ausscheiden, als die Proben, erhitzt bei 150°. Dabei treten während der Zeit der bivarianten Be- bzw. Entwässerung keine weiteren Veränderungen bei dem verhältnismäßig kurze Zeit (1 Min.) zerriebenen und auf nicht sehr hohe Temperatur (150°) erhitzten KCl auf, die bis zu einer ununterbrochenen langsamen Abnahme des bivariant aufgenommenen und ausgeschiedenen Wassers führen, wie es auch bei den übrigen Proben geschieht.

Dieses Verhältnis der bivarianten Be- und Entwässerungskurven im Zusammenhang mit der Temperatur des Vorerhitzens bzw. dem Wasserverlust (siehe Fig. 5) steht im Gegensatz zu dem Verhältnis der Kurven der 40 Tage bei 90° „gealterten", der „frischen" und der bei Zimmertemperatur zwei Jahre „gealterten" NaCl- und KCl-Systeme (siehe Fig. 1, 2, 3, 4, 5 und 6 meiner

ersten Arbeit[1]) und die Fig. 1, 2, 3 und 4 der vorliegenden Arbeit).

Wenn aber außerordentlich langsam (in 7 Jahren) re- und auskristallisiertes KCl vorhergehend der bivarianten Be- bzw. Entwässerung ausgesetzt wird, oder einige Jahre „gealtertes", ein wenig feuchtes KCl schnell (12 Stunden bei 90°) getrocknet wird, so haben die Kurven der bivarianten Be- und Entwässerung im Zusammenhang mit der Temperatur des Vorerhitzens dasselbe Verhältnis, wie es bei den „frischen" und bei den eben erwähnten Systemen gefunden wird.

Letztens zeigte Balarew[2]), daß eine Reihe von Eigenschaften der Realkristallsysteme umkehrbaren Charakter hat und daß dieser im Zusammenhang mit dem dispersen Bau und dem thermodynamischen Gleichgewicht der Kristallsysteme steht.

Es war von Interesse zu untersuchen, ob die bivariante Be- und Entwässerung bei dem außerordentlich langsam re- und auskristallisierten NaCl und KCl im Zusammenhang mit der Temperatur umkehrbaren Charakter hat.

Proben von je 5 g außerordentlich langsam re- und auskristallisiertem NaCl und KCl zerrieb ich 1 Min. und unterzog sie dann ohne vorher gehende Erhitzung nach der van Bemmelenschen Methode der bivarianten Be- und Entwässerung.

Andere Proben von je 10 g erhitzte ich bis zur Gewichtskonstanz auf 150° und unterzog dann die Hälfte der einzelnen Proben der bivarianten Be- und Entwässerung.

Bei der übrigen Hälfte der schon einmal auf 150° erhitzten Proben erniedrigte ich im Laufe von zwei Tagen die Temperatur von 150° bis auf Zimmertemperatur; danach unterzog ich auch diese Proben der bivarianten Be- und Entwässerung.

Aus den in Fig. 8 und 9 (Koordinaten wie in Fig. 6 und 7) dargestellten Ergebnissen ist zu ersehen, daß die nicht erhitzten und die erhitzten und danach in zwei Tagen abgekühlten NaCl- und KCl-Proben ihre Gewichte nicht meßbar, die auf 150° erhitzten aber ihre Gewichte, d. h. ihren Wassergehalt, meßbar verändern.

Auf diese Weise wurde gezeigt, daß bei außerordentlich langsam re- und auskristallisiertem NaCl- und KCl bei der bivarianten Be- und Entwässerung Umkehrbarkeit im Zusammenhang mit der Temperaturerhöhung und nachfolgenden -erniedrigung besteht.

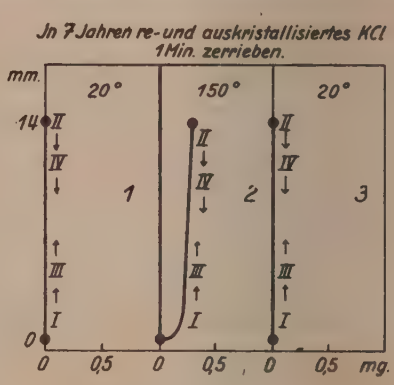


Fig. 8

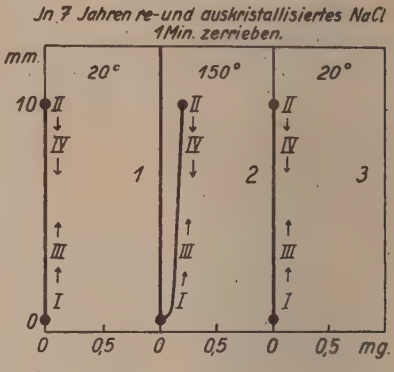


Fig. 9

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt:

1. daß der Wassergehalt in den von mir untersuchten Kristallsystemen, die aus einer wässerigen Lösung ausgeschieden wurden, beim Stehen bei Zimmertemperatur, wie zu erwarten ist, abnimmt;

2. daß das von den außerordentlich langsam re- und auskristallisierten Kristallen beim Stehen bei Zimmertemperatur bivariant aufgenommene und ausgeschiedene Wasser bei auf 400° erhitzten beträchtlich mehr als bei den bei 150° behandelten Systemen ist; vom klassischen Standpunkt betrachtet, ist dieses Resultat unerwartet; und

3. daß die unter Punkt 2 angeführten Systeme bei höherem und niederem Erhitzen die Menge des bivariant gebundenen Wassers umkehrbar verändern.

[2]) D. Balarew, Kolloid-Z. 88 (1939) bis 99 (1942).

Aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin-Charlottenburg.

Über die kristallisierte Ausscheidung von Stärke aus Lösungsmittelgemischen.

Von E. Wiegel (Berlin). (Eingegangen am 12. September 1942)

Im Anschluß an frühere Untersuchungen des Verfassers über das kolloidchemische Verhalten der Stärke wurde beim Studium des Quellungsverhaltens nativer Stärke in Lösungsmittelgemischen die auffallende Tatsache beobachtet, daß durch eine einfache physikalisch-chemische Lösungsoperation ein Teil der Stärke in kristallisierter Form zu isolieren ist. Als hierfür geeignete Lösungsmittel wurden insbesondere Alkohol-Wassergemische festgestellt. Durch die Auffindung dieses kristallisierten Stärkeanteils konnte, wie bereits an anderer Stelle[1]) ausgeführt, eine Reihe von Fragen, die die verschiedenen Röntgendiagramme der Stärke betreffen und Gegenstand vieler Arbeiten von J. R. Katz[2]) und Mitarbeiter waren, einer weiteren Klärung zugeführt werden.

Hier sollen einige neue experimentelle Untersuchungsergebnisse über verschiedene, insbesondere kristallisierte Abscheidungsformen der neuen Stärkefraktion aus verschiedenen Lösungsmittelgemischen mitgeteilt werden.

1. Die Verquellung nativer Kartoffelstärke mittels wässerigen Äthylalkohols verschiedener Konzentration.

Als einfachste Methode zur Gewinnung eines kristallisierten Stärkeanteils hat sich die Heißverquellung von Stärke in wässerigem, 30—35proz. Äthylalkohol herausgestellt. Um die Besonderheit der Stärkeverquellung bei dieser Alkoholkonzentration erkennen zu lassen, sei im folgenden kurz das Quellungsverhalten der Kartoffelstärke bei verschiedener Alkoholkonzentration beschrieben.

Erhitzt man natürliche Stärke mit Wasser, so setzt bekanntlich bei Temperaturen zwischen etwa 50 und 75° C der gewöhnlich als Verkleisterung bezeichnete Verquellungsvorgang der Stärke ein. Bei Kartoffelstärke beginnt dieser Quellungsprozeß zwischen 55 und 60° C, d. h. die bis dahin festen, optisch doppelbrechenden Stärkekörnchen gehen zunächst in gequollene, blasenartige Gebilde ohne Doppelbrechung über, die sich bis zu Temperaturen von 85° C weiter aufblähen, um bei noch höherer Temperatur, besonders schnell beim Kochen, weitestgehend zu zerfallen.

Bei mehrstündigem Kochen von Kartoffelstärke mit reinem Äthylalkohol tritt kein derartiger Quellungsvorgang ein. Benutzt man als Verquellungsmittel Äthylalkohol-Wassergemische, so beobachtet man bei allmählicher Herabsetzung des Alkoholgehaltes erst unterhalb 50 Gewichtsprozent Alkoholgehalt, z. B. bei 40 proz. Äthylalkohol, eine schwache Quellung der Stärke und ein damit verbundenes, geringfügiges Inlösunggehen von Stärkesubstanz; beim Erkalten scheidet sich diese als schwache, weiße Trübung wieder aus.

Besonders auffallende Erscheinungen treten indessen bei längerem Kochen von Kartoffelstärke mit wässerigem Äthylalkohol von 30—35 Proz. Alkoholgehalt auf. In diesem Konzentrationsbereich beobachtet man nämlich, daß der bei mehrstündigem Kochen von z. B. 5,0 g Stärke mit 500 ccm Alkohol klar in Lösung gehende Stärkeanteil sich während des Erkaltens über dem abgesetzten, nur gequollenen Stärkeanteil in Form eines weißen, stark schlierenden Sols ausscheidet, dessen Teilchen unter dem Mikroskop als sehr dünne, runde Plättchen zu erkennen sind. Durch Heißfiltration ist dieser lösliche Stärkeanteil von dem nur gequollenen Anteil leicht abzutrennen.

Bei weiterer Herabsetzung des Alkoholgehalts des Verquellungsmittels, z. B. auf 25 Gew.-Proz. und niedriger, ist nach mehrstündigem Kochen nicht mehr die Abscheidung einer blättchenförmigen Phase beim Erkalten des Heißfiltrats zu beobachten. Bei noch niedrigeren Alkoholkonzentrationen, wie 20 oder 10 Proz., quillt schließlich die gesamte Stärke so stark auf — ohne daß allerdings eine vollständige Dispergierung der Stärkeblasen eintritt —, daß die Heißfiltration infolge Verstopfung der Filterporen nur äußerst langsam vor sich geht, wobei ein nur schwach getrübtes, nicht schlierendes Filtrat erhalten wird.

Bei Verquellung der Stärke mit reinem Wasser führt der Quellungsprozeß nach mehrstündigem Kochen schließlich zu einer weitgehenden Dispergierung der Stärkesubstanz, d. h. zu einer hochkolloiden Lösung, die bei einem Stärkegehalt von z. B. 2 Proz. leicht filtrierbar ist und auch noch nach Tagen ein nahezu wasserklares Aussehen zeigt.

[1]) E. Wiegel, Z. physik. Chem. Abt. A **188**, 137 (1941).

[2]) J. R. Katz, Z. physik. Chem. Abt. A **150**, 37 (1930) u. f.

20-13-102-2

2. Neue einfache Methode zur Herstellung einer kristallisierten Stärkefraktion.

Aus den im vorigen Abschnitt mitgeteilten Beobachtungen ergibt sich ohne weiteres die im folgenden an Hand praktischer Versuchsverhältnisse mitgeteilte Methode zur Herstellung einer kristallisierten Stärkefraktion:

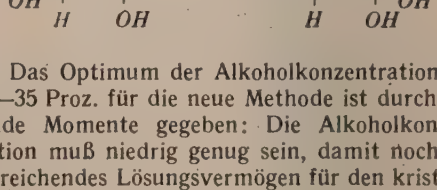
In einem 1-Liter-Rundkolben werden 5 g Kartoffelstärke mit 500 ccm 30proz. wässerigem Äthylalkohol 4—5 Stunden im Rückflußkühler gekocht und dann das Reaktionsgemisch heiß durch einen Heißwassertrichter filtriert. Beim Abkühlen des zunächst fast wasserklaren Filtrates erhält man ein weißlich trübes Sol, dessen Teilchen durch starke Schlierenbildung beim Bewegen der Flüssigkeit ihren anisotropen, kristallisierten Charakter sofort erkennen lassen. Durch Zentrifugieren der Sole kann die kristallisierte Stärke mehr oder weniger vollständig abgeschieden werden. Durch Erhöhung der Alkoholkonzentration auf z. B. 45 Proz. — mittels Zusatz von hochprozentigem Äthylalkohol — aggregieren sich die Kristallite, so daß die Stärke ausflockt und nunmehr durch nachfolgendes Zentrifugieren eine vollständige Abtrennung von Lösungs- bzw. Dispergierungsmittel leicht zu erreichen ist. Durch Waschen mit absolutem Alkohol und anschließend mit trocknem Äthyläther erhält man nach Verdunsten oder Absaugen der Ätherreste die kristallisierte Stärkefraktion als weiße, spezifisch leichte Substanz, die durch Erhitzen in 30proz. Äthylalkohol — insbesondere nach vorherigem Anfeuchten mit absolutem Äthylalkohol — praktisch wieder völlig in Lösung geht.

Die neue kristallisierte Stärkefraktion konnte, wie an anderer Stelle bereits genauer ausgeführt wurde[3]), nach der gleichen bzw. geringfügig modifizierten Methode auch aus anderen natürlichen Stärken, wie Marantha-, Weizen-, Mais- und Roggenstärke gewonnen werden.

3. Über den chemischen Charakter der neuen Stärkefraktion.

Was den chemischen Charakter der neuen kristallisierten Stärkefraktion anbelangt, so zeigt diese nach ihrer merklichen Wasserlöslichkeit, ihrer blauen Jodfarbe, ihrem verschwindend geringen Reduktionsvermögen die Eigenschaften des gewöhnlich als „Amylose" bezeichneten Stärkebestandteils. Der nach der neuen Methode verbleibende, nicht lösliche, sondern in dem Alkohol nur quellende Stärkerest entspricht andererseits in seinem Verhalten dem anderen, meist als „Amylopektin" bezeichneten Stärkebestandteil. Die neue Stärkefraktion wurde daher vom Verfasser als „Amylose" angesehen und bezeichnet. Wenngleich ganz neue viskosimetrische und fermentative Untersuchungen von K. H. Meyer[4]) an der hier beschriebenen neuen Stärkefraktion diesen Forscher zu dem Schluß führten, daß die neue Stärkefraktion neben Amylose auch Amylopektin, dieses allerdings in niedermolekularer Form, enthält, so muß es doch weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, zu entscheiden, ob ein gewisser Gehalt an niedermolekularem Amylopektin wesentlich ist für die kristallisierte Abscheidungsform der neuen Stärkefraktion. Wegen der allgemeinen chemischen Eigenschaften, die die der Amylose sind, sei hier vorgeschlagen, die neue Fraktion zur Kennzeichnung einstweilen weiterhin als Amylose zu bezeichnen. Nach der Elementaranalyse[5]) hat die 16 Stunden bei 105° C getrocknete Substanz eine Zusammensetzung entsprechend der Formel $(C_6H_{10}O_5) \cdot x$, d. h. es handelt sich um völlig wasserfreie Stärke.

Die naheliegende Frage, ob die neue Gewinnungsmethode auf einem chemischen Abbau der Stärke beruht, wurde an anderer Stelle[5]) bereits dahin beantwortet, daß es sich hier nicht um eine chemisch abbauende, sondern eine physikalisch-chemisch lösende Wirkung des Alkoholwassergemisches handelt. Durch die gleichzeitige Anwesenheit von OH- und $-CH_2OH$-Gruppen im Lösungsmittel wird eine maximale Solvatation des Stärkemoleküls, dessen Grundeinheit nach W. N. Haworth[6]) von nebenstehender Maltosestruktur ist, erreicht, so daß auch theoretisch die besonders günstige Wirkung der Alkoholwassergemische als Lösungsmittel für Stärke verständlich ist.



Das Optimum der Alkoholkonzentration bei 30—35 Proz. für die neue Methode ist durch folgende Momente gegeben: Die Alkoholkonzentration muß niedrig genug sein, damit noch ein ausreichendes Lösungsvermögen für den kristallisierenden Stärkeanteil besteht und eine so starke

[3]) Loc. cit. S. 145, Anm. 1.

[4]) K. H. Meyer, Helv. chim. Acta **24**, 1408 (1941).

[5]) Vgl. Loc. cit. S. 145.

[6]) W. N. Haworth, The Constitution of Sugars (London 1929).

Durchquellung der Stärkekörnchen stattfinden kann, daß die alkoholische Stärkelösung von den entstandenen Stärkeblasen nach außen abgegeben wird. Andererseits muß die Alkoholkonzentration hoch genug sein, um die Quellung des nicht löslichen Stärkeanteils derart klein zu halten, daß noch durch Heißfiltration oder Heißzentrifugieren praktisch eine Abtrennung des gelösten, kristallisierenden Anteils von dem nur gequollenen erreicht werden kann.

4. Über den kristallisierten Charakter der neuen Stärkefraktion.

Was rein makroskopisch bereits auf den kristallisierten Charakter der neuen Stärkefraktion hindeutet, ist die starke Schlierenbildung beim Bewegen der Stärkesole, die nach Auflösen der Stärke durch erneutes Erhitzen beim Abkühlen immer wieder auftritt. Unter dem Mikroskop hat man, wie auch die Mikrophotographie Fig. 1 zeigt, zunächst den Eindruck, daß die Teilchen dieser Sole nadelförmigen Charakter haben. Doch ergibt sich bei genauer Beobachtung, insbesondere beim Bewegen der Flüssigkeit auf dem Objektträger, daß es sich um sehr dünne Plättchen handelt. Beim Betrachten ihrer flachen Seite erweisen sie sich als kaum sichtbar, da sie sehr, sehr dünn, etwa 1 μ und noch dünner sind, während sie von der Schmalseite gesehen als nadelförmige Teilchen von etwa 4 μ Länge erscheinen, wobei diese letztere Dimension durch den Durchmesser der Blättchen gegeben ist.

Wenn über die blättchenförmige Gestalt der Teilchen hinaus keine bestimmte Flächenbegrenzung, d. h. Kristallform, festzustellen ist, so ist es fraglich, ob überhaupt bei dem hochpolymeren Charakter der Stärke und der durch die Anwesenheit verschiedener Polymerisationsgrade bedingten „verfranzten" Kristallenden in jeder Kristallrichtung eine exakte Begrenzung zu erwarten ist. Jedenfalls spricht als weitergehender Beweis für den kristallisierten Charakter das Röntgendiagramm sowohl der wasserhaltigen Substanz, das Fig. 2 zeigt, und das hier kurz als W-Diagramm bezeichnet werden soll, wie insbesondere das Röntgendiagramm der trockenen Substanz, das Fig. 3 zeigt, und das hier kurz als T-Diagramm bezeichnet wird. Um den sehr ausgeprägten Charakter dieses letzteren Diagramms erkennen zu lassen, ist zum Vergleich in Fig. 4 das Röntgendiagramm der natürlichen Kartoffelstärke — von J. R. Katz[7]) als sog. „B-Spektrum" der Stärke bezeichnet — wiedergegeben. Insbesondere die Tatsache, daß bei dem T-Diagramm zwischen den drei sehr intensiven Hauptinterferenzlinien nur eine sehr minimale diffuse Schwärzung, die ihrerseits durch amorphe Substanz verursacht wird, festzustellen ist, bedeutet, daß wir es hier mit einer gittermäßig praktisch völlig geordneten, d. h. einer kristallisierten Substanz zu tun haben.

Zieht man schließlich noch das Verhalten der blättchenförmigen Teilchen im polarisierten Licht zur Beurteilung des kristallisierten Charakters heran, so stellt man zunächst in Übereinstimmung mit K. H. Meyer[8]), der, wie bereits erwähnt, kürzlich die neue Stärkefraktion studierte, fest, daß die Teilchen zwischen gekreuzten Nikols praktisch so gut wie keine Aufhellung zeigen. Berechnet man aber unter Zugrundelegung einer maximalen Doppelbrechung wie die von Rohrzucker 0,033 den möglichen Gangunterschied des Lichtes bestimmter Wellenlänge für solch dünne Plättchen von 1 μ Dicke, so findet man beim Nachschlagen der entsprechenden Polarisationsfarbe[9]), daß infolge der geringen Teilchendicke zwischen gekreuzten Nikols allein keine merkliche Aufhellung zu erwarten ist. Erst unter Zuhilfenahme eines Gipsplättchens vom Rot I. Ordnung ist in Diagonalstellung am Auftreten von Additions- bzw. Subtraktionsfarben das Vorhandensein einer Doppelbrechung eindeutig und für alle Teilchen festzustellen, so daß also auch das Verhalten im polarisierten Licht dafür spricht, daß hier echte Kristallisation vorliegt. Daß diese Doppelbrechung eventuell durch Spannung hervorgerufen sein könnte, muß bei der geringen Dicke der Teilchen, zumal diese stets im flüssigen Medium betrachtet werden, als ausgeschlossen gelten.

Wohl der am meisten einleuchtende Beweis für den kristallisierten Charakter der blättchenförmigen Teilchen liefern indessen durch Analogieschluß die folgenden Beobachtungen an Abscheidungen der neuen Stärkefraktion aus anderen Alkohol-Wassergemischen, nämlich aus wässerigem, normalem Butylalkohol und wässerigem Isobutylalkohol.

5. Kristallisierte Stärke aus wässerigem, normalem Butylalkohol.

Dampft man aus einer äthylalkoholischen Lösung der neuen Stärkefraktion — z. B. 400 ccm Sol, gewonnen aus 5 g Kartoffelstärke und 500 ccm 30proz. Äthylalkohol — den Äthylalkohol durch Kochen vollständig weg, indem man mehrfach Wasser nachfüllt und erneut wegkocht

[7]) J. R. Katz und Th. B. van Itallie, Z. physik. Chem. Abt. A **150**, 90 (1930).

[8]) K. H. Meyer, loc. cit. S. 146, Anm. 4.

[9]) Vgl. z. B. F. Rinne, Kristallographische Formenlehre (1922), S. 158.

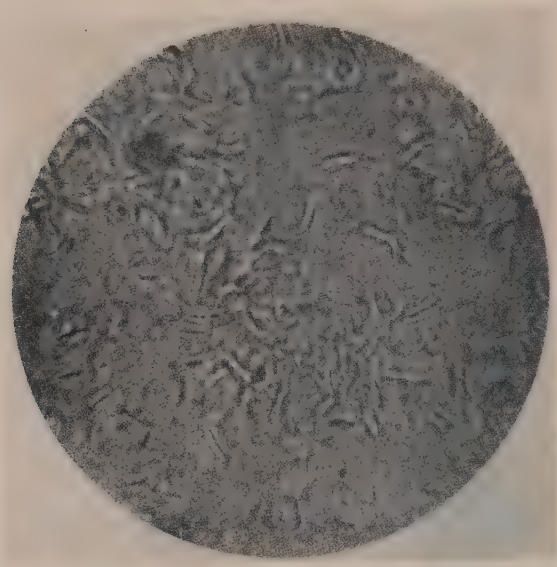


Fig. 1. Aus 30 Proz. Äthylalkohol (~ 1100 mal).

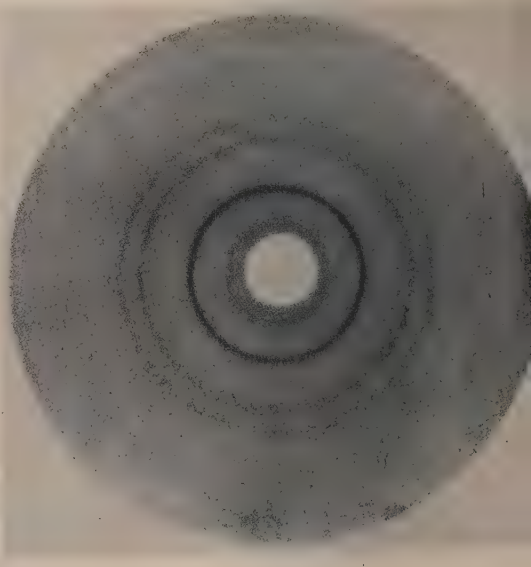


Fig. 2. „W-Diagramm".

Fig. 3. „T-Diagramm".

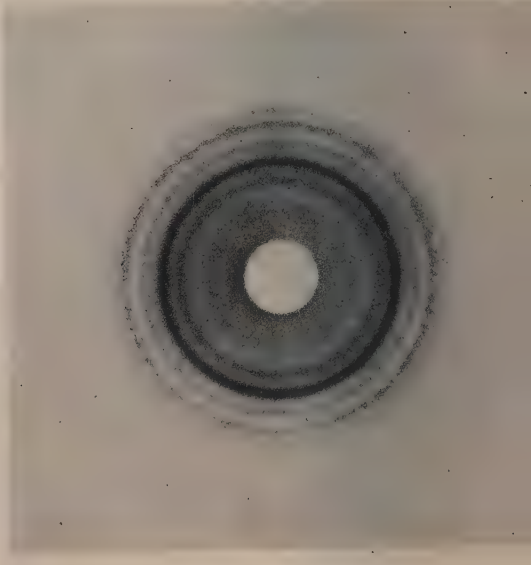


Fig. 4. Natürliche Kartoffelstärke.

— bis auf etwa 100 ccm — und versetzt dann die überstehende klare, wässerige Lösung in heißem Zustand mit einem Überschuß an normalem Butylalkohol — z. B. 20 ccm —; so beobachtet man beim Erkalten der mit Normalbutylalkohol gesättigten Stärkelösung in der unteren, wässerigen Schicht das Auftreten einer weißen Abscheidung. Unter dem Mikroskop zeigt diese das in den Fig. 5—7 wiedergegebene Bild. Es handelt sich trotz des scheinbar nadelförmigen Charakters hier gleichfalls um blättchenförmige Kristallite, ebenso wie die aus Äthylalkohol, nur sind diese Kristallite aus wässerigem, normalem Butylalkohol von wesentlich größerem Durchmesser, etwa 10μ, bei ebenfalls sehr geringer Dicke. Außerdem ist bei genauer Beobachtung deutlich zu erkennen, daß die Kristallite mehr die Form einer schwach gewölbten Kugelkalotte, d. h. etwa die Form eines Uhrglases haben. Mit steigender Konzentration der eingedampften, wässerigen Stärkelösung erhält man größere Teilchen, um bei höchsten Konzentrationen eigentümlich ineinandergeschachtelte Kristallitaggregate zu erhalten. Verschiedene Abkühlungsgeschwindigkeit wirkt sich so aus, daß bei schneller Abkühlung kleinere, bei langsamer Abkühlung größere Kristallite entstehen.

Das Röntgendiagramm der trockenen Substanz, die erhalten wurde durch Waschen des Präparats mit Butylalkohol und Trocknen mit Äther, ist ein T-Diagramm, d. h. von gleicher Art und Abmessung wie das Röntgendiagramm der aus Äthylalkohol abgeschiedenen, trockenen Stärkefraktion. Auch bei Abscheidung der Stärkefraktion durch normalen Propylalkohol wurde ein T-Diagramm erhalten; die Teilchen waren gleichfalls blättchenförmig, allerdings nicht so ausgeprägt wie im Falle des normalen Butylalkohols.

Im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nikols zeigen diese aus Normalbutylalkohol ausgeschiedenen Teilchen unter Zuhilfenahme eines Gipsblättchens vom Rot I. Ordnung merkliche Doppelbrechung. Bei Diagonal-, d. h. 45°-Stellung der Flächenkante, wenn man also die Teilchen von der Seite her — in der Mutterlauge eingebettet — betrachtet, treten lebhafte Additions- bzw. Subtraktionsfarben auf, so daß auch hieraus zu schließen ist, daß es sich um echte Kristallite handelt.

Eine bemerkenswerte Beobachtung über den Einfluß eines Elektrolytzusatzes bei der Abscheidung der Stärkefraktion mit Normalbutylalkohol sei hier noch mitgeteilt. Gibt man zur wässerigen Stärkelösung vor dem Butanolzusatz Natriumchloridlösung hinzu, z. B. bis zur 0,5 molaren Konzentration, so treten die flächenförmigen Kristallite sämtlich zu sternförmigen Aggregaten zusammen, wie sie in Fig. 8 wiedergegeben sind. Es handelt sich hier zweifellos nicht um echte Sphärokristallite, sondern, wie leicht erkennbar, um die Vereinigung relativ weniger größerer Teilchen, d. h. um eine Art Flockungseffekt durch den Elektrolytzusatz.

6. Kristallisierte Stärke aus wässerigem Isobutylalkohol und anderen Lösungsmittelgemischen.

Setzt man zur alkoholbefreiten, wasserigen Stärkelösung an Stelle des Normalbutylalkohols — wie im vorigen Abschnitt beschrieben — Isobutylalkohol, so treten nun beim Abkühlen der alkoholgesättigten Stärkelösung gleichfalls kristallisierte Abscheidungen auf, die sich allerdings unter dem Mikroskop als von anderem Habitus als die mit Normalbutylalkohol erhaltenen erweisen. Wie aus Fig. 9 ersichtlich, handelt es sich hier um typische Sphärokristallite, die im polarisierten Licht zwischen gekreuzten Nikols unter Zuhilfenahme des Gipsblättchens vom Rot I. Ordnung auch das typische Achsenkreuz dieser Kristallaggregate zeigen. Auch bei Abscheidung der Stärke durch Zusatz von Isopropylalkohol, Isoamylalkohol, Butanol, Dioxan, Äthylenchlorid zur heißen, wässerigen Stärkelösung wurden beim Erkalten solche strahligen Aggregate, wie sie Fig. 10 wiedergibt, beobachtet

Ob dieser Abscheidungsform ein anderes Kristallgitter zugrunde liegt als den blättchenförmigen Kristalliten, kann noch nicht mit Sicherheit gesagt werden. Nach ersten röntgenographischen Befunden besteht hierzu insoweit die Möglichkeit, als bei Abscheiden der Stärkefraktion mit Isobutylalkohol — bei nachfolgendem Waschen des Präparats mit diesem Alkohol und Trocknen mit Äther — ein neues Röntgendiagramm gefunden wurde. In besonders klarer Form wurde dieses Diagramm, wie es Fig. 11 zeigt, bei Abscheiden der Stärke durch einen Überschuß an Dioxan, z. B. 60 Vol.-Proz., erhalten, während bei Abscheidung mit weniger Dioxan, z. B. 30 Vol.-Proz., ein T-Diagramm beobachtet wurde. Das abgebildete Diagramm ist unter den gleichen Röntgenaufnahme-Bedingungen, insbesondere mit Cu–Kα-Strahlung bei gleichem Präparatabstand von 52 mm, wie das T-Diagramm der Äthylalkohol-Stärkepräparate (Fig. 2) gewonnen und unterscheidet sich eigenartigerweise von diesem dadurch, daß sämtliche drei Hauptinterferenzlängen lediglich stärker zusammengedrängt erscheinen, was eine Abstands-

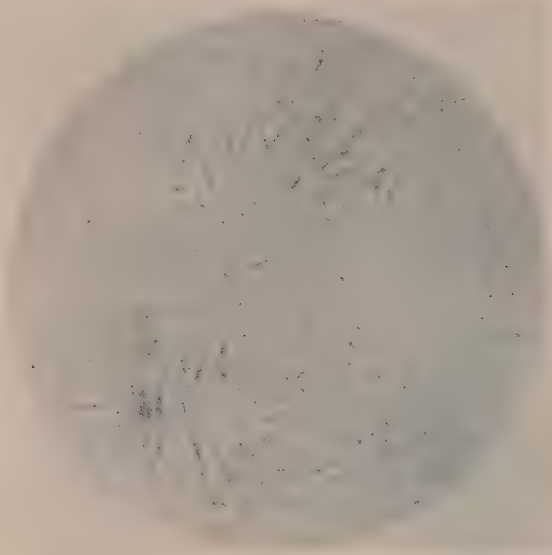


Fig. 5. Aus Normalbutylalkohol (~ 200 mal).

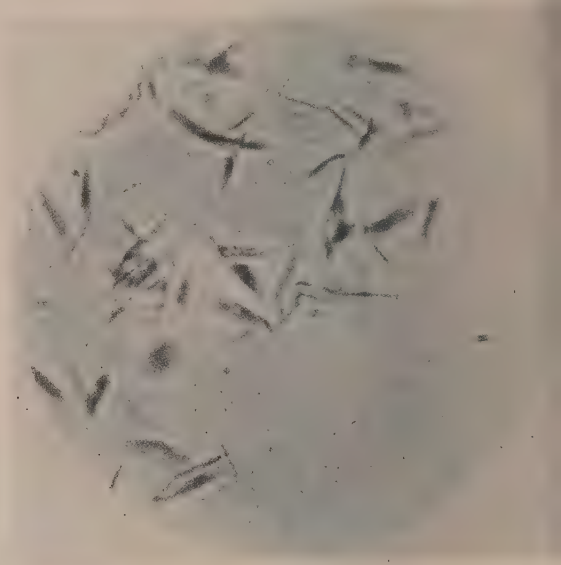


Fig. 6. Aus Normalbutylalkohol (~ 1100 mal).

Fig. 7. Aus konzentrierter Stärkelösung (~ 500 mal).

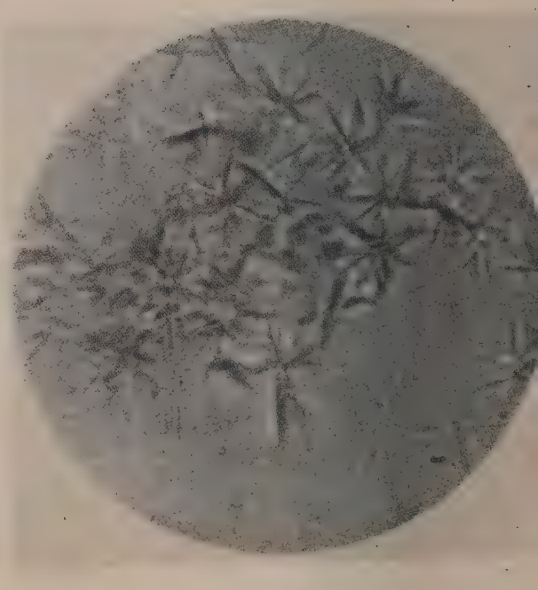


Fig. 8. Bei NaCl-Zusatz (~ 1100 mal).

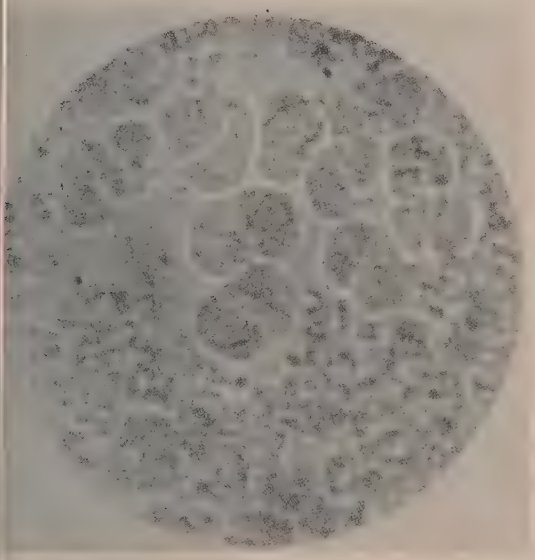


Fig. 9. Aus Isobutylalkohol (~ 1100 mal).

Fig. 10. Aus Isopropylalkohol (~ 1100 mal).

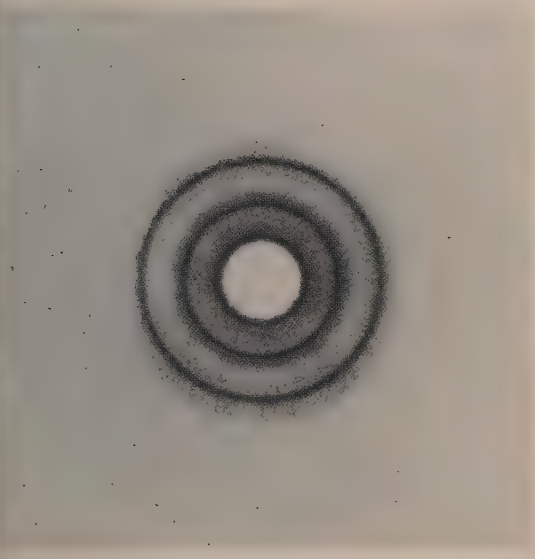


Fig. 11. Aus 60 Proz. Dioxan.

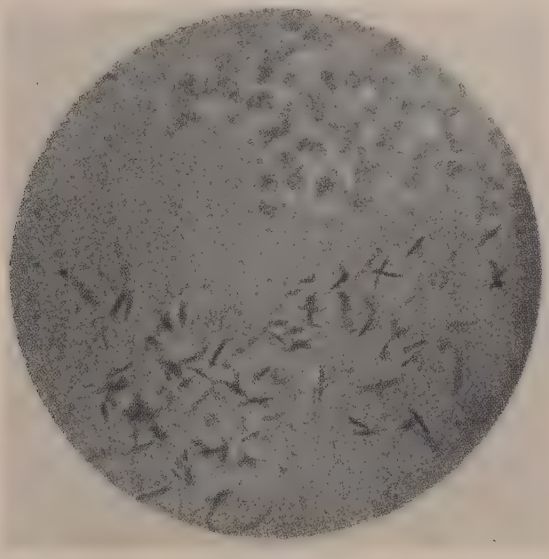


Fig. 12. Aus gemischtem Normal- und Isobutylalkohol (~ 200 mal).

vergrößerung entsprechender Gitterebenen bedeuten würde; vielleicht wäre eine solche durch den Einbau von Lösungsmittel zu erklären. Eine erste Vermessung der Hauptinterferenzen des Diagramms mit den zugehörigen Gitterabständen *d* ist in Tabelle I mitgeteilt, dazu in Tabelle II die entsprechenden Daten des T-Diagramms. Ähnlich wie dieses letztere[10]) verändert sich im übrigen auch das neue Diagramm bei mehrtägigem Verbleiben des betreffenden Stärkepräparats an der normal feuchten Luft derart, daß neue Interferenzen bzw. vorher nur schwach angedeutete — wahrscheinlich solche des W- oder T-Diagramms — ausgeprägt auftreten. Der Zusammenhang mit den anderen Stärkediagrammen kann erst nach weiteren Versuchen aufgeklärt werden.

Tabelle I. Hauptinterferenzen der mit 60 Proz. Dioxan ausgeschiedenen Stärke.

$R_{52,0}$[11]) in mm	12,5	22,0	34,0
$R_{40,0}$ aus $R_{52,0}$ berechnet .	9,6	16,9	26,2
d in Å	12,9	7,40	4,89
Intensität	st.	st.	st.

Tabelle II. Hauptinterferenzen des „T-Diagramms".

$R_{52,0}$ in mm	14,0	24,6	38,8
$R_{40,0}$ aus $R_{52,0}$ berechnet .	10,8	18,9	29,8
d in Å	11,5	6,7	4,34
Intensität	st.	st.	st.

Bezüglich der Abscheidung der neuen Stärkefraktion durch Isobutylalkohol wurde noch folgende interessante Beobachtung gemacht. Wie oben mitgeteilt, führen die beiden verschiedenen Butylalkohole, Normalbutylalkohol und Isobutylalkohol, zu sichtbar verschiedenartigen Abscheidungsformen der neuen Stärkefraktion. Es lag nahe zu fragen, wie sich in dieser Hinsicht ein Gemisch der beiden isomeren Alkohole auswirkt. Die Untersuchung führte zu folgendem interessantem Ergebnis. Setzt man zu Isobutylalkohol die gleiche Volumenmenge Normalbutylalkohol und fällt durch Sättigung der heißen, wässerigen Stärkelösung mit einem Überschuß dieses Gemisches die Stärke aus, so beobachtet man nach dem Erkalten die gleichen Sphärokristallite wie mit Isobutylalkoholzusatz allein. Steigert man den Zusatz an Normalbutylalkohol zum Isobutylalkohol bis zur dreifachen Volumenmenge, so wurden dann interessanterweise beide Abscheidungsformen, sowohl die für Isobutylalkohol typische wie die für Normalbutylalkohol typische, nebeneinander erhalten, wie dies in Fig. 12 mikrophotographisch festgehalten ist. Ob diese verschiedenartige Auswirkung der beiden Isomeren etwa darauf beruht, daß eine der Abscheidungsformen oder auch beide den betreffenden Butylalkohol als Kristallalkohol oder in ähnlich lockerer Bindung enthalten, kann erst durch weitere chemische Untersuchungen geklärt werden.

[10]) Vgl. loc. cit. S. 145.

[11]) $R_{52,0}$ bedeutet hier den Durchmesser der Interferenzringe bei 52,0 mm Präparatabstand.

7. Über Abscheidungsformen der neuen Stärkefraktionen aus wässeriger Lösung.

Es seien in diesem Zusammenhang noch einige bemerkenswerte Beobachtungen über die Abscheidung der neuen Stärkefraktion aus wässeriger Lösung mitgeteilt, und zwar über die schnelle Abscheidung der Stärke durch Ausfrieren. Stellt man aus einer nach dem neuen Verfahren gewonnenen äthylalkoholischen Stärkelösung durch Abdampfen des Alkohols — wie in Abschnitt 5 beschrieben — eine wässerige Stärkelösung her, so kann man die Stärke durch Gefrierenlassen der Lösung — z. B. in dem Kältebad einer Eis-Kochsalz-Mischung, wie dies von uns benutzt wurde — schnell zur Abscheidung bringen. Dabei ist morphologisch folgendes zu beobachten: Läßt man eine verdünnte Stärkelösung gefrieren, von z. B. 0,4 g Stärkegehalt in 100 ccm so scheidet sich die Stärke in rundlichen Einzelteilchen ab, wie sie die Fig. 13 zeigt. Bringt man die Stärke aus einer konzentrierteren Lösung von z. B. 1,6 g Stärkegehalt in 100 ccm — die man durch entsprechendes Eindampfen der verdünnten wässerigen Lösung gewinnt — durch Gefrierenlassen zur Abscheidung, so beobachtet man in diesem Fall nach dem Auftauen, daß die Stärke interessanterweise fadenförmig abgeschieden wird, wie dies die Fig. 14 und 15 bei verschiedener Vergrößerung deutlich erkennen lassen.

Wie sich aus Röntgenaufnahmen dieser Präparate ergibt und wie nach den Entstehungsbedingungen kaum anders zu erwarten, führt die erzwungen schnelle Abscheidung zu einer gittermäßig sehr wenig geordneten, d. h. größtenteils amorphen Substanz. Während die bei gewöhnlicher Temperatur aus der wässerigen Stärkelösung nach längerem Stehen spontan ausfallende Stärke, wie anderenorts mitgeteilt[12]), ein ausgeprägtes B-Spektrum zeigt, tritt bei Röntgendiagrammen der ausgefrorenen Stärke auch nach längerer Expositionsdauer oft nur der intensivste Interferenzring des B-Spektrums gegenüber der beträchtlichen diffusen Schwärzung deutlich in

[12]) Loc. cit. S. 145.

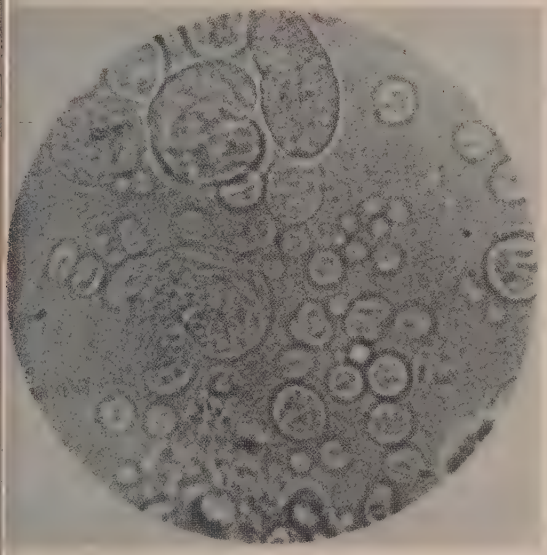


Fig. 13. Aus verdünnter wässeriger Lösung ausgefroren (~ 1100 mal).

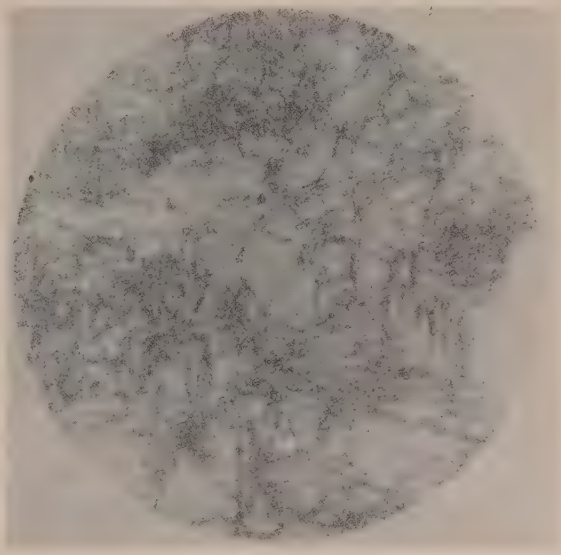


Fig. 14. Aus konzentrierter wässeriger Lösung ausgefroren (~ 200 mal).

Erscheinung. Diesen röntgenographischen Feststellungen entspricht auch der polarisationsoptische Befund, daß die ausgefrorene Stärke selbst bei empfindlichster Beobachtung so gut wie keine Doppelbrechung aufweist.

Die ausgefrorene Stärke ist nicht nur in kochendem Wasser, sondern in siedendem 30proz. Äthylalkohol schwer löslich; erst durch längeres Kochen in 30proz. Äthylalkohol geht sie allmählich in Lösung, um sich beim Erkalten wie bei der ursprünglichen Gewinnung als schlierende Trübung wieder auszuscheiden. Die geringe Löslichkeit ist zweifellos durch einen relativ kompakten Charakter bedingt, so daß dem Lösungsmittel wenig Oberfläche zum Angriff geboten ist.

Die ausgefrorene Stärke dürfte hiernach im Gegensatz zu den kristallisierten Formen aus Alkohol-Wassergemischen als eine größtenteils amorph ausgeschiedene Stärke anzusehen sein.

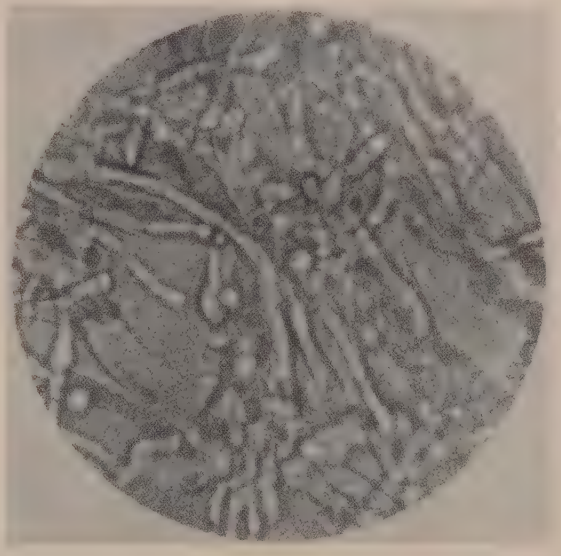


Fig. 15. Aus konzentrierter wässeriger Lösung ausgefroren (~ 1100 mal).

8. Zusammenfassung.

I. Im Zusammenhang mit einer neuen einfachen Methode zur Herstellung einer kristallisierten Stärkefraktion wird das Verhalten von Kartoffelstärke beim Erhitzen mit Äthylalkohol-Wassergemischen verschiedener Alkoholkonzentration untersucht und ein besonderes, optimales Lösungsvermögen von 30—35proz. Äthylalkohol für einen bestimmten Anteil der Stärke aufgezeigt.

II. Der kristallisierte Charakter der neuen Stärkefraktion wird nachgewiesen durch die anisotrope Abscheidungsform, das ausgeprägte Röntgendiagramm und die optische Doppelbrechung dieser Stärke.

III. Es wurden weitere kristallisierte Abscheidungsformen der neuen Stärkefraktion aus anderen Lösungsmittelgemischen, insbesondere aus wässerigem, normalem Butylalkohol und wässerigem Isobutylalkohol gefunden, durch Mikrophotographien belegt und ein neues Röntgendiagramm der Stärke festgestellt.

IV. Beim Ausfrieren der neuen Stärkefraktion aus konzentrierter, wässeriger Lösung wird eine ausgesprochen fadenförmige, weitgehend amorphe Abscheidungsform dieser Stärke erhalten.

* * *

Für verständnisvolle und geschickte Mitarbeit bei diesen Untersuchungen sei auch hier dem technischen Angestellten der Reichsanstalt, W. Schicht, bestens gedankt.

Aus dem Laboratorium N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij.

Die Viskositäts-Konzentrationsabhängigkeit kolloider Systeme in organischen Lösungsmitteln.

Von H. Eilers (Amsterdam, Holland).

(Eingegangen am 12. September 1942)

I. Einführung.

In einem kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Aufsatz wurde vom Verfasser (1) eine zusammen mit Herrn Prof. Dr. W. J. D. van Dijck ausgearbeitete Gleichung für den Zusammenhang von relativer Viskosität und Konzentration bei Emulsionen mit frei beweglichen, rigiden, nicht-solvatierten, runden Teilchen vorgeschlagen, und zwar:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\, C_v}{2\,(1 - 1{,}35\, C_v)}\right)^2 \qquad [1]$$

$$= \left(\frac{1 - 0{,}1\, C_v}{1 - 1{,}35\, C_v}\right)^2. \qquad [1a]$$

η_r = relative Viskosität;
C_v = Volumen der kugelförmigen Teilchen als Teil der Emulsion berechnet.

Diese Gleichung genügt sowohl der Forderung, daß sie bei sehr niedrigen Konzentrationen in die bekannte Einsteinsche Gleichung (2)

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\, C_v$$

übergeht, wie der, daß bei geschlossener Kugelstapelung ($C_v = 0{,}74$) die Viskosität unendlich wird.

Die Einsteinsche Gleichung ist bekanntlich entstanden aus der Entwicklung:

$$\eta_r = \frac{1 + 0{,}5\, C_v}{1 - 2\, C_v} = 1 + 2{,}5\, C_v + 5\, C_v^2 + 10\, C_v^3 \ldots.$$

durch Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung.

Entwicklung der Gleichung [1] ergibt:

$$\eta_r = 1 + 2{,}5\, C_v + 4{,}94\, C_v^2 + 8{,}78\, C_v^3 \ldots.$$

Diese Gleichung schließt sich also auch der weniger vereinfachten Form des Einsteinschen Grundgesetzes ziemlich nahe an.

Bei mehreren hochmolekularen organischen Substanzen ist das aus der Viskosität berechnete Volumen der dispersen Phase größer als das aus dem eingewogenen Gewicht und dem spezifischen Gewicht in trocknem Zustande berechnete; im folgenden wird C_v das Volumen in trocknem Zustande andeuten, während das Verhältnis beider Volumina, die Voluminosität bei gegebener Konzentration, mit V angegeben werden wird.

Gleichung [1] wird dann:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\, VC_v}{2\,(1 - 1{,}35\, VC_v)}\right)^2 = \left(\frac{1 - 0{,}1\, VC_v}{1 - 1{,}35\, VC_v}\right)^2. \qquad [2]$$

Tabelle I enthält die Zahlenwerte für η_r als Funktion von VC_v, die aus Gleichung [2] berechnet werden können.

Tabelle I.

Zusammenhang von η_r und VC_v nach Gl. [2].

VC_v	η_r	VC_v	η_r
0,01	1,0256	0,34	3,18
0,02	1,052	0,36	3,52
0,03	1,080	0,38	3,90
0,04	1,109	0,40	4,35
0,05	1,139	0,42	4,91
0,06	1,170	0,44	5,53
0,07	1,203	0,46	6,32
0,08	1,237	0,48	7,32
0,09	1,272	0,50	8,54
0,10	1,310	0,52	10,01
0,12	1,390	0,54	12,46
0,14	1,476	0,56	14,98
0,16	1,575	0,58	18,84
0,18	1,682	0,60	24,47
0,20	1,802	0,62	33,06
0,22	1,932	0,64	47,33
0,24	2,08	0,66	73,27
0,26	2,25	0,68	128
0,28	2,44	0,70	287
0,30	2,66	0,72	1102
0,32	2,91	0,74	855600

In diesem Aufsatz wird diese Gleichung für das Studium von Literaturdaten von Lösungen hochmolekularer organischer Stoffe in organischen Lösungsmitteln angewendet. Bei einigen derartigen Lösungen fanden frühere Forscher, z. B. Bredée und de Booys (3, 4), Houwink und Klaassens (5) eine konstante Voluminosität, bei anderen Lösungen traten jedoch Komplikationen auf, die ursprünglich Abweichungen der Kugelform zugeschrieben wurden, jetzt aber von den genannten Forschern (6) auf wirkliche Veränderungen in der Voluminosität der Teilchenknäuel mit der Konzentration des gelösten Stoffes zurückgeführt werden.

II. Viskosität von Kunstharzlösungen mit konstantem Wert der Voluminosität.

Als Beispiele der ersten Gruppe von Stoffen nehmen wir die von Klaassens und Houwink (7) studierten und auch von Bredée und de Booys (3) erwähnten Lösungen von Phenolformaldehydharz (siehe Tabelle II) und Trikresolformaldehydharz in Azeton (siehe Tabelle III).

Tabelle II. Lösungen in Azeton von Phenolformaldehydharzen (während verschiedener Zeiten polymerisiert bei 100° C).

Konzentrat. g/100 ccm	Polymerisationszeit 20 Min. (Spez. Gew. 1,105)			Polymerisationszeit 60 Min. (Spez. Gew. 1,156)			Polymerisationszeit 90 Min. (Spez. Gew. 1,172)		
	η_r	VC_v	V	η_r	VC_v	V	η_r	VC_v	V
1	1,021	0,008	(0,88)	1,026	0,0102	(1,16)	1,031	0,012	(1,4)
2	1,049	0,019	1,05	1,059	0,022	1,27	1,072	0,027	1,6
3	1,074	0,028	1,03	1,095	0,035	1,35	1,114	0,042	1,64
5	1,125	0,046	1,02	1,157	0,057	1,36	1,204	0,070	1,64
7,5	1,200	0,069	1,02	1,266	0,088	1,36	1,341	0,108	1,69
10	1,278	0,092	1,02	1,383	0,118	1,36	1,480	0,141	1,65
20	1,719	0,186	1,03	2,066	0,237	1,37	2,436	0,280	1,64
30	2,381	0,275	1,02	3,252	0,344	1,32	4,290	0,397	1,56
40	3,408	0,354	0,98	5,328	0,432	1,25	—	—	—
durchschnittlich			1,02			1,33			1,63
durchschnittliche Abweichung			1 Proz.			3 Proz.			2 Proz.

Tabelle III. Lösungen in Azeton von Kresolformaldehydharzen.

Konzentrat. g/100 ccm	Trikresolformaldehydharz Zeit: 90 Min. Spez. Gew. 1,144			p-Kresolformaldehydharz Zeit: 100 Min. Spez. Gew. 1,145			o-Kresolformaldehydharz Zeit: 360 Min. Spez. Gew. 1,138		
	η_r	VC_v	V	η_r	VC_v	V	η_r	VC_v	V
1	1,031	0,012	(1,4)	1,026	0,010	(1,1)	1,026	0,010	(1,1)
2	1,064	0,024	1,37	1,050	0,019	1,09	1,048	0,019	1,09
3	1,097	0,036	1,37	1,071	0,027	1,03	1,071	0,027	1,03
5	1,175	0,062	1,42	1,139	0,050	1,14	1,130	0,047	1,07
7,5	1,293	0,096	1,46	1,218	0,074	1,13	1,207	0,071	1,09
10	1,412	0,125	1,43	1,307	0,099	1,13	1,289	0,094	1,07
20	2,181	0,252	1,44	1,752	0,191	1,10	1,756	0,192	1,10
30	3,650	0,368	1,40	2,610	0,295	1,12	2,517	0,288	1,10
40	6,538	0,464	1,33	4,042	0,386	1,11	3,778	0,373	1,05
durchschnittlich			1,40			1,11			1,08
durchschnittliche Abweichung			2,5 Proz.			1,5 Proz.			2 Proz.

Die mit Hilfe von Gleichung [2] für die Voluminosität dieser Harze in azetonischer Lösung berechneten Werte sind konstant[1]).

Die Teilchen verhalten sich, jedenfalls bis zur obersten untersuchten Konzentration: $VC_v = 0{,}45$, als rigide Kügelchen, mehr oder weniger mit den Teilchen einer Emulsion eines viskosen Bitumens in Wasser zu vergleichen, oder mit den eines Schwefelsols nach Odén, das auch dieser Beziehung folgt ($V = 1{,}74$). Bei diesen Systemen ist das spezifisch rheologische Volumen nur wenig größer als 1.

[1]) V-Werte von Lösungen mit $C_v <$ etwa 0,01 wurden nicht benutzt, da sie zu ungenau sind.

III. Viskosität von Polystyrollösungen.

Da es also jetzt wahrscheinlich gemacht ist, daß die Gleichung [2] einerseits den Anforde-

Tabelle IV. Polystyrole (Spezifisches Gewicht 1,058) mit verschiedenem Molekulargewicht, gelöst in Tetralin; Viskositätsmessungen bei 20° C.

Molekulargewicht	$C_v 10^3$	η_r	$Vc_v C_v$	Vc_v	Vc_v (ber.)	V_0	Q_0	b
600	9,8	1,031	0,012	(1,2)	1,40	1,40	0,40	ca. 1,15
	23,6	1,088	0,033	1,40	1,39			
	47,2	1,184	0,064	1,35	1,37			
	74,0	1,294	0,096	1,30	1,36			
	98,0	1,395	0,122	1,25	1,36			
	147	1,784	0,197	1,34	1,33			
	197	2,265	0,261	1,32	1,31			
		Durchschnittliche Abweichung:			2 Proz.			
2550	9,8	1,074	0,028	2,9	2,80	2,85	1,85	1,01
	23,6	1,187	0,065	2,75	2,74			
	47,2	1,396	0,122	2,59	2,64			
	74,0	1,675	0,178	2,41	2,53			
	98,0	2,010	0,230	2,34	2,44			
	147	3,020	0,325	2,21	2,26			
	197	4,710	0,413	2,10	2,10			
		Durchschnittliche Abweichung:			2 Proz.			
5200	9,8	1,101	0,037	3,8	4,1	4,25	3,25	0,92
	23,6	1,276	0,091	3,85	3,94			
	47,2	1,675	0,178	3,78	3,61			
	74,0	2,149	0,249	3,37	3,36			
	98,0	2,783	0,309	3,15	3,15			
	147	4,803	0,416	2,83	2,79			
	197	8,083	0,492	2,50	2,50			
		Durchschnittliche Abweichung:			2 Proz.			
23000	4,9	1,21	0,072	14,7	14,2	15,5	14,5	0,81
	9,8	1,43	0,130	13,2	13,2			
	24,6	2,28	0,264	10,7	10,6			
	49,2	4,37	0,400	8,1	8,2			
	73,8	7,71	0,487	6,6	6,6			
	98,4	12,6	0,541	5,5	5,6			
	147	28,9	0,612	4,15	4,3			
		Durchschnittliche Abweichung:			1 Proz.			
120000	1,0	1,22	0,074	74	74	82	81	0,76
(Geschwindigkeitsgefälle	2,4	1,56	0,157	65	64			
1000)	4,7	2,23	0,258	55	54			
	7,1	2,97	0,324	46	46			
	9,8	4,00	0,383	39	40			
	24,6	13,5	0,543	22	24			
		Durchschnittliche Abweichung:			1 Proz.			
280000	0,1	1,04	0,016	(160)	—	198	197	0,72
(Geschwindigkeitsgefälle	0,24	1,12	0,044	184	186			
1000)	0,47	1,24	0,083	176	176			
	0,71	1,40	0,123	175	165			
	0,95	1,55	0,155	163	155			
	2,35	2,52	0,288	123	122			
	4,7	4,65	0,411	87	85			
	7,1	7,5	0,483	68	66			
	9,5	10,2	0,522	55	55			
		Durchschnittliche Abweichung:			2 Proz.			
440000	0,1	1,06	0,023	230	—	304	303	0,66
(Geschwindigkeitsgefälle	0,24	1,18	0,063	262	276			
1000)	0,47	1,37	0,116	247	248			
	0,71	1,60	0,165	232	227			
	0,95	1,85	0,207	218	211			
	2,35	3,3	0,347	146	146			
	4,7	6,0	0,452	96	96			
	7,1	9,8	0,517	73	71			
	9,5	12,5	0,540	57	57			
		Durchschnittliche Abweichung:			2 Proz.			

Tabelle IV (Fortsetzung).

Molekulargewicht	$C_v \cdot 10^3$	η_r	$V C_v C_v$	$V C_v$	$V C_v$ (ber.)	V_0	Q_0	b
600000	0,1	1,09	0,033	320	347	400	399	0,65
(Geschwindig-	0,47	1,54	0,153	325	313			
keitsgefälle	0,95	2,10	0,242	254	253			
1000)	1,90	3,25	0,345	183	184			
	3,80	5,75	0,445	117	120			
		Durchschnittliche Abweichung:			2 Proz.			

rungen, die für die Limitwerte bei Systemen mit kugeligen gleichgroßen Teilchen gestellt werden dürfen, genügt, andererseits das Viskositätsverhalten sowohl von Emulsionen wie von Lösungen hochmolekularer Stoffe mit konstantem rheologischem Volumen darzustellen vermag, halten wir es für sehr plausibel, daß auch bei denjenigen Lösungen, bei denen die Gleichungen von Bredée und de Booys und Houwink und Klaassens nur durch Einführung von Exponenten, welche die Nichtrundheit oder die Verformbarkeit der Teilchen angeben, stimmen, für jede Konzentration geschrieben werden darf:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\, V C_v\, C_v}{2\,(1 - 1{,}35\, V C_v\, C_v)}\right)^2 \qquad [3]$$

in dem Sinne, daß bei diesen Stoffen $V C_v$ keine konstante, sondern eine variable Größe ist, die das rheologisch aktive Volumen der dispersen Phase in diesem Lösungsmittel bei dem entsprechenden C_v-Wert darstellt.

In Tabelle IV sind aus Staudingers Messungen an Lösungen in Tetralin von typischen Repräsentanten der hochmolekularen Stoffe mit Fadenmolekülen, den Polystyrolen (8), die Werte für $V C_v$ nach Gleichung [3] berechnet; sie wurden bestimmt, indem man in Tabelle I oder in einer dementsprechenden Graphik den mit der aufgegebenen Viskosität übereinstimmenden Wert $V C_v$ aufsucht und diesen durch den entsprechenden Wert für C_v (ausgedrückt in Volumen des trocknen Stoffes, gelöst pro Volumen Lösung) dividiert. Die Tabelle ergibt für jedes der untersuchten Systeme mit steigender Konzentration abnehmende Werte für $V C_v$.

Bei näherer Prüfung stellte sich heraus, daß diese Werte für jedes Polymer in einem gradlinigen Zusammenhang mit der rheologischen Konzentration $V C_v C_v$ stehen, eine Größe, die aus der Viskosität in Tabelle I abgelesen werden kann. Dieser Zusammenhang ist in Fig. 1 dargestellt.

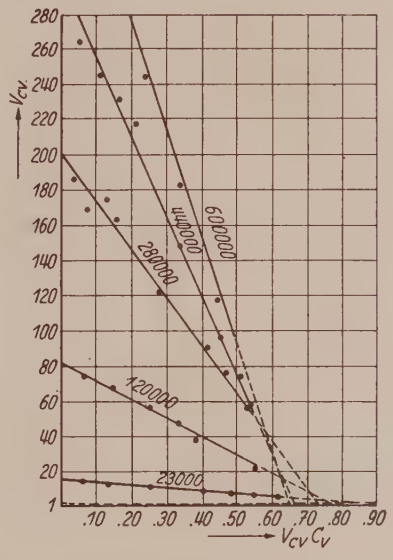


Fig. 1. Polystyrole mit verschiedenem Molekulargewicht, gelöst in Tetralin.

Die Neigung der V-Linie, die die V_{C_v}-Werte bei variierendem Wert von $V C_v C_v$ darstellt, kann also in dem Wert von V_0, dem Wert von C_v bei unendlicher Verdünnung, und dem Teil, den diese Linie von der Abszissenachse abschneidet, ausgedrückt werden.

Da jedoch die Voluminosität der Substanz nie 0 werden kann, ist es besser, die Ordinatenwerte nicht auf V_0, sondern auf die Volumenzunahme durch Lösung zu beziehen, eine Größe, die hier mit rheologischer Quellung (Q) angedeutet werden wird, ohne dabei eine Hypothese über die Ursache dieser Erscheinung zu machen. Es ist also: $Q_0 = V_0 - 1$. In den Figuren ist eine Hilfsachse, parallel zur Abszisse, auf die Höhe $V_0 - 1$ gezogen worden; die auf der Ordinate in bezug auf diese Achse abgelesenen Werte geben die Q-Werte.

Der durch die extrapolierte V-Linie von dieser Hilfsachse abgeschnittene Teil b stellt die

rheologische Konzentration $V_{C_v}C_v$ dar, bei der die Voluminosität gleich 1 wird, also keine rheologische Quellung mehr auftreten würde.

Die Viskosität von Lösungen hochmolekularer Stoffe, deren Verhalten mit dem von Polystyrolen in Tetralin übereinstimmt, kann also durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\, V_{C_v} C_v}{2\,(1 - 1{,}35\, V_{C_v} C_v)}\right)^2 = \left(1 + \frac{2{,}5\,(Q_{C_v} + 1)\, C_v}{2\,(1 - 1{,}35\,(Q_{C_v} + 1)\, C_v)}\right)^2$$

oder [3]

$$\eta_r = \left(\frac{1 - 0{,}1\, V_{C_v} C_v}{1 - 1{,}35\, V_{C_v} C_v}\right)^2 = \left(\frac{1 - 0{,}1\,(Q_{C_v} + 1)\, C_v}{1 - 1{,}35\,(Q_{C_v} + 1)\, C_v}\right)^2$$

in der:

$$V_{C_v} = \frac{b\, V_0}{b + (V_0 - 1)\, C_v} \qquad [3\,a]$$

oder

$$Q_{C_v} = Q_0 \frac{b - C_v}{Q_0 C_v + b}. \qquad [3\,b]$$

Die Gleichung [2] für Teilchen mit konstantem Wert der Voluminosität ist der besondere Fall der Gleichung [3]: $b = \infty$.

In Tabelle IV sind auch die mit Gleichung [3a] berechneten Werte für V_{C_v} und die durch Extrapolation in Fig. 1 gefundenen Werte für V_0, Q_0 und b aufgenommen. Die durchschnittliche Abweichung der experimentellen und berechneten Werte pro Serie für V_{C_v} beträgt höchstens 2 Proz., ein Wert, der auch bei den in den Tabellen II und III aufgenommenen Versuchen mit konstanter Voluminosität vorkam; Gleichung [3] gilt also für Werte von η_r von 1 bis wenigstens 30.

Die oben angegebene Beziehung zwischen der Voluminosität der gelösten Substanz und der Konzentration ist einfacher und klarer als die früher vorgeschlagene, durchaus wenn sie bildlich dargestellt wird, wie in Fig. 1—6. Von solchen älteren Vorschlägen nennen wir:

Bredée und de Booys (3):

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\, V_0'}{6}\, C_v\right)^6,$$

worin

$$V_0 C_v = V_0' C_v (1 + V_0' C_v)^{a-1}.$$

V_0 = Voluminosität bei unendlicher Verdünnung;
V_0' = Voluminosität bei C_v;
a = empirischer Gestrecktheitsfaktor (für Kugel = 1).

und Houwink und Klaassens (5, 6): für ein mittleres Konzentrationsgebiet würde

$$\eta_r = K_2 C_v^{\alpha_2}$$

sein, worin K_2 eine Konstante ist, deren Bedeutung noch nicht ganz klar sei und α_2 ein Maßstab für den Widerstand der Knäuel gegen Zusammendrücken darstellt, der für runde starre Teilchen 1,18 beträgt. Im allgemeinen gilt:

$$\alpha_2 = f\left(\frac{d\, D^+\, V_{ow^+}}{d\, C_v}\right),$$

D^+ = Dissipationsfaktor, angebend wieviel Energie beim Strömen in Wärme verwandelt wird; für ideale runde starre kuglige Teilchen ist $D^+ = 2{,}5$ bei unendlicher Verdünnung;
V_{ow^+} = wirkliche Voluminosität der Knäuel.

Staudinger (9) nimmt als charakteristische Größe für die hochmolekularen organischen Stoffe

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \frac{\eta_r - 1}{c}$$

an (c = Konzentration in Grundmolaritäten).

Diese Größe sollte bis zu einem gewissen Grenzwert der Konzentration, der für jedes System verschieden ist, konstant sein. In nahezu allen zur Beschreibung des Verlaufs der Viskositätskonzentrationskurve vorgeschlagenen Gleichungen nimmt η_{sp} von Anfang an stärker zu als die Konzentration; die Tatsache, daß $\frac{\eta_{sp}}{c}$ trotzdem manchmal anfänglich über eine gewisse Strecke mehr oder weniger konstant ist, ist darauf zurückzuführen, daß dann der Anstieg infolge zunehmender Konzentration durch die gleichzeitig auftretende Abnahme von V_{C_v} kompensiert wird.

Aus dieser Betrachtung folgt, daß der Grenzwert, bei dem $\frac{\eta_{sp}}{c}$ anfängt zuzunehmen, nicht, wie ursprünglich angenommen wurde, von einer Änderung in der Art der Lösung (Sol-Gel-Übergang) abhängig ist, sondern nur das Wahrnehmbarwerden der Resultante zweier kontinuierlich auftretenden Erscheinungen darstellt.

Der Quotient $\frac{\eta_{sp}}{c}$ ist die Basis des Staudingerschen Viskositätsgesetzes:

$$K_m = \frac{\eta_{sp}}{cM}, \qquad [4]$$

c = Konzentration in Grundmolaritäten pro Liter;
M = Molekulargewicht;

in der der Faktor K_m einen konstanten Wert besitzen soll, unabhängig vom Molekulargewicht, nur bestimmt von der Art des Stoffes und gewissermaßen vom Lösungsmittel.

Neben K_m führte Staudinger (10) für die sehr hochmolekularen Produkte eine zweite Größe ein:

$$K_{cm} = \frac{cM}{\log \eta_r},$$

die ebenfalls eine Stoffkonstante sein soll.

In Tabelle V sind diese Größen für die Polystyrole aus Tabelle IV im Vergleich zu den aus Gleichung [3] abgeleiteten Größen $K_1 = V_0/M$ und $K = Q_0/M$ aufgenommen.

Tabelle V. Vergleich der Werte von $\frac{\eta_{sp}}{cM}$ und $\frac{Mc}{\log \eta_r}$ von Staudinger mit den nach Gleichung [3] gefundenen Werten von $K_1 = \frac{V_0}{M}$ und $K = \frac{Q_0}{M}$ bei Polystyrolen.

M	η_{sp}/c	$K_m = \eta_{sp}/cM$	$\frac{\log \eta_r}{c}$	$K_{cm} = \frac{cM}{\log \eta_r}$	V_0	$K_1 = V_0/M$	Q_0	$K = Q_0/M$
600	0,40	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$	0,16	$3{,}7 \cdot 10^{3}$	1,40	$23 \cdot 10^{-4}$	0,40	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$
2550	0,79	$3{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,31	$8{,}2 \cdot 10^{3}$	2,85	$11 \cdot 10^{-4}$	1,85	$7{,}3 \cdot 10^{-4}$
5200	1,08	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$	0,43	$12{,}0 \cdot 10^{3}$	4,25	$8{,}2 \cdot 10^{-4}$	3,25	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$
23000	4,2	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	1,7	$13{,}5 \cdot 10^{3}$	15,5	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$	14,5	$6{,}3 \cdot 10^{-4}$
120000	22	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	8,6	$14 \cdot 10^{3}$	82	$6{,}8 \cdot 10^{-4}$	81	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$
280000	40	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	20	$14 \cdot 10^{3}$	198	$7{,}1 \cdot 10^{-4}$	197	$7{,}0 \cdot 10^{-4}$
440000	60	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	28	$15{,}7 \cdot 10^{3}$	304	$6{,}9 \cdot 10^{-4}$	303	$6{,}9 \cdot 10^{-4}$
600000	90	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	38	$15{,}8 \cdot 10^{3}$	400	$6{,}7 \cdot 10^{-4}$	399	$6{,}6 \cdot 10^{-4}$
						Mittelwert		$6{,}7 \cdot 10^{-4}$
						Durchschnittliche Abweichung		2,5 Proz.

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß weder die Werte von η_{sp}/cM und $\frac{cM}{\log \eta_r}$ noch die für V_0/M konstant sind; für η_{sp}/cM wird dies von Staudinger bis zu M = etwa 5200 auch erwähnt.

Dieser Autor schreibt diese Erscheinung dem Einfluß der Endgruppen bei diesen verhältnismäßig niedrigmolekularen Verbindungen auf die Viskosität der Lösung zu, welcher Einfluß bei den höhermolekularen Verbindungen zu vernachlässigen wäre.

Tabelle V macht es jedoch wahrscheinlich, daß weder die relative Viskosität oder deren Vergrößerung, noch die Voluminosität, sondern die rheologische Quellung, d. h. die Vergrößerung des rheologischen aktiven Volumens in bezug auf das Volumen in trocknem Zustande eine unmittelbare Funktion des Molekulargewichts darstellt; die daraus berechnete Größe $K = Q_0/M$ ist praktisch konstant für Polystyrole, variierend im Molekulargewicht zwischen 600 und 600000; für ähnliche Stoffe kann man also schreiben:

$$Q_0/M = K \qquad [5]$$

und, substituierend in [3a]:

$$V_{C_v} = \frac{b\,(MK + 1)}{b + C_v\,MK}.$$

Ausgehend von Staudingers Bild von gestreckten Kettenmolekülen wird von Bredée und van Bergen (11) und von Signer (12) auf Grund einer Betrachtung über das Volumen, das ein solches Material infolge der Umwälzungen wegen der Brownschen Bewegung einnimmt, erörtert, daß das in Anspruch genommene Volumen dem Quadrat der Teilchenlänge proportional sein solle. Wenn man jedoch diese Länge dem Molargewicht oder den von Burgers (13) auf Grund hydrodynamischer Gleichungen berechneten Werten proportional stellt, so bekommt man für $\frac{V_0}{L^2}$ oder $\frac{\eta_{sp}}{L^2}$ Werte, die bedeutend weniger konstant sind als die nach Staudinger und jedenfalls als Q_0/M.

Außer durch V_0 wird das Viskositätsverhalten dieser Lösungen charakterisiert durch die Größe b, die ein Maß bildet für den Widerstand, den der dispergierte Stoff scheinbar oder wirklich gegen Einschränkung des rheologisch aktiven Volumens bietet. Wie man sich dies denken soll, hängt von der Vorstellung ab, die man von der Ursache der großen Voluminosität des gelösten Stoffes hat.

Nach den Anschauungen von Houwink und Klaassens (5, 6) ist die hohe Viskosität der Lösungen der hochpolymeren Stoffe zwei Faktoren zuzuschreiben; die wirkliche Voluminosität V_{ow}, die entweder durch echte Solvatation oder durch Immobilisierung von in den Mizellenknäueln eingeschlossenem Lösungsmittel hervorgerufen wird, und D, die Energiedissipation durch die Bewegung der Mizellen in der Lösung, die durch die Form der Teilchen bedingt wird.

Wenn wir also eine solche Hypothese als richtig annehmen, so können wir uns die Mizellen als runde oder ellipsoidische schwammige Strukturen vorstellen, die große Mengen Flüssigkeiten einschließen; die Voluminosität könnte dann entstanden sein, indem Gruppen einer Mizelle sich gegenseitig abstoßen und möglichst weit auseinander gehen; in konzentrierter Lösung würden derartige Gruppen verschiedener Moleküle sich jedoch gegenseitig abstoßen, wodurch jede Molekülmizelle kompakter werden würde.

Bei der Besprechung des Verhaltens der Polystyrole in der Ultrazentrifuge gibt Signer (14) die folgenden möglichen Erklärungen für das Verhalten des dispergierten Stoffes:

1. Die Moleküle sind massive Ellipsoide mit L/d = etwa 15.
2. Die Moleküle sind kuglige Knäuel, die zu $^9/_{10}$ des Volumens Lösungsmittel, zu $^1/_{10}$ Polystyrol enthalten; das Lösungsmittel im Knäuel wird bei der Sedimentation mitgeführt.
3. Die Moleküle sind stärker aufgelockerte Gebilde, die das Lösungsmittel bei der Sedimentation nicht mitbewegen.

Nach den beiden ersten Annahmen würde, nach Signer, sich eine Viskosität ergeben, die viel kleiner ist als die beobachtete; sie seien also auszuschließen.

Daneben wird eine andere Auffassung vertreten, nämlich daß die Moleküle sich als wahrscheinlich nur wenig gebogene fadenförmige Einheiten in der Lösung befinden sollten [Svedberg (15), Signer (16), Mark (17)]. Aus Betrachtungen über die van der Waalsschen Kräfte, die auf die verschiedenen Gruppen eines Polystyrolmoleküls wirken, schließt de Boer (18), daß die Phenylgruppen senkrecht auf der Aliphatachse des Moleküls und vorzugsweise abwechselnd an beiden Seiten dieser Kette stehen; infolge dieser Ordnung der stark polarisierbaren Phenylgruppen senkrecht auf der schwächer polarisierbaren Achse, zeigt die Lösung negative Strömungsdoppelbrechung. Die rheologische Voluminosität derartiger gestreckter Moleküle kann man sich durch 3 Faktoren verursacht denken, nämlich:

1. die eigene Voluminosität, dadurch entstanden, daß das zwischen den Seitenketten des Polystyrolmoleküls befindliche Lösungsmittel zum Volumen des Teilchens zu rechnen ist;
2. eventuelle Solvatation, dadurch verursacht, daß Moleküle des Lösungsmittels an das Teilchen gebunden werden, z. B. durch van der Waalssche Kräfte (20);
3. und schließlich die Tatsache, daß infolge der intensiven Brownschen Bewegung die Teilchen einen größeren Strömungswiderstand leisten, als aus ihrem Volumen als Kugel gedacht folgen würde [Burgers (13)].

Wenn man sich ein solches Bild der Struktur einer Polystyrollösung macht, ist der Einfluß der Erhöhung der Konzentration auf das rheologische Volumen der Teilchen zu suchen in:

1. Änderung der Teilchenform, z. B. Abnahme der Gestrecktheit der aliphatischen Kette und zunehmende Neigung zur Spiralform, eventuell verknüpft mit einem geringeren Winkel zwischen Haupt- und Seitenkettenachsen.
2. Abnahme der Solvatation.
3. Relative Abnahme des Volumens, das das gestreckte Teilchen infolge der Brownschen Bewegung in Anspruch nimmt.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Viskosität von Polystyrollösungen wurde von Staudinger und Heuer (19) studiert, ihre wichtigsten Ergebnisse sind in Tabelle VI benutzt, die in dieser Tabelle auch eingetragenen Werte der Viskosität der Lösungen in Tetralin wurden durch Interpolation aus den Werten der Tabelle V erhalten, sie wurden also nicht an denselben Präparaten bestimmt.

Die Werte für V_0, b und K in Benzol und Toluol schließen sich denen in Tetralin gut an. In Methyläthylketon werden jedoch besonders für die hohen Polymere stark abweichende K-Werte gefunden; dabei ist jedoch zu bemerken,

Tabelle VI.

Polystyrole, gelöst in verschiedenen Lösungsmitteln. Viskositätsmessungen bei 20° C.

M	Tetralin*)			Benzol			Toluol			Methyläthylketon		
	V_0	b	$K \cdot 10^4$	V_0	b	$K \cdot 10^4$	V_0	b	$K \cdot 10^4$	V_0	b	$K \cdot 10^4$
2400	2,6	1,01	6,7	2,75	1,09	7,3	—	—	—	2,4	1,35	5,8
7500	6,0	0,87	6,7	5,7	0,85	6,3	—	—	—	4,5	0,96	6,0
28000	19,8	0,80	6,7	20,7	0,73	7,0	—	—	—	10,8	1,03	4,2
160000	108	0,75	6,7	—	—	—	111	0,79	6,9	—	—	—
450000	302	0,67	6,7	—	—	—	—	—	—	109	1,15(?) **)	2,4
				Durchschnittlich		6,9						

*) Durch Interpolation aus Tabelle V.

**) Knick in der Linie bei $V_{C_v} C_v$ = etwa 0,50.

daß nach der Untersuchung von Staudinger und Heuer besonders die höheren Polystyrole leicht aus ihren Lösungen in diesem Keton niedergeschlagen werden können, so daß dies als ein schlechtes Lösungsmittel für derartige Harze zu bezeichnen ist. Es ist also wahrscheinlich, daß die Beziehung $Q_0/M = K$ nur für Lösungen in einem guten Lösungsmittel zutrifft.

Diese Autoren schreiben die verschiedene Eignung der Lösungsmittel für Polystyrole der Tatsache zu, daß Kohlenwasserstoffe und Halogenderivate sowohl die aliphatischen wie die aromatischen Gruppen solvatieren sollen, während die sauerstoffhaltigen Lösungsmittel wohl die Phenylgruppen, aber nicht die aliphatische Kette, und die aliphatischen und gesättigten zyklischen Lösungsmittel nur aliphatische Gruppen solvatieren sollen.

Aus Quellungsversuchen mit unlöslichen Polystyrolen berechnen sie, daß von den guten Lösungsmitteln (Schwefelkohlenstoff, Tetralin, Tetrachlorkohlenstoff, Pyridin, Benzol, Chloroform, Dioxan) 10 bis 20 Moleküle, von den schlechten (Zyklohexan, Essigester, Butylazetat) nur 2 bis 5 Moleküle pro Styrolgruppe gebunden werden sollen.

Signer und Gross (20) denken bei derartigen Erscheinungen, die sie bei Ultrazentrifugierung beobachteten, an die Möglichkeit einer Assoziation der gelösten Moleküle oder einer Annahme einer weniger gestreckten Form; letztere Auffassung wird auch von de Boer (21) vertreten, der eine Spiralstruktur infolge der an der Kette entlang wirkenden van der Waalsschen Kräfte wahrscheinlich erachtet.

IV. Viskosität von Lösungen von Poly-ω-Oxydekansäuren und von Poly-Äthylenoxyden.

Ein zweites Beispiel für die Anwendung von Gleichung [3] liefern die Poly-ω-Oxydekansäurelösungen in symmetrischem Tetrachloräthan, deren Viskosität von Kraemer und van Natta (22) bestimmt wurde.

Diese Messungen und die mit Hilfe der Gleichung [3] daraus berechneten Werte sind in den Tabellen VII und VIII und in Fig. 2 dargestellt.

Auch diese Werte können sehr gut mit Gleichung [3] beschrieben werden; es ist auffallend, daß die verschiedenen Polymere einen gleichen Wert für b geben.

Als letztes Beispiel des Viskositätsverhaltens von Polymerisationsprodukten erwähnen wir die von Staudinger (23) untersuchten Lösungen von Poly-Äthylenoxyden in Dioxan. Bei Anwendung der Gleichungen [3] und [5] auf diese Lösungen werden die in Tabelle IX zusammengestellten Werte erhalten.

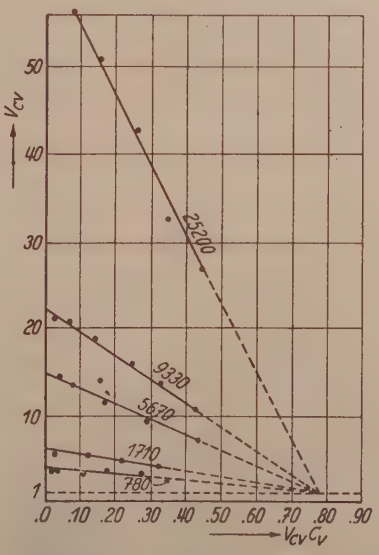


Fig. 2. Poly-ω-oxydekansäure mit verschiedenem Molekulargewicht; Lösungen in Tetrachloräthan.

Tabelle VII. Poly-ω-Oxydekansäuren in symmetrischem Tetrachloräthan bei 25° C.

M	C_v	η_r	$VC_v\,C_v$	VC_v	VC_v (ber.)	V_0	Q_0	b
780	0,004562	1,0449	0,017	3,7	3,94	4	3	
	0,009077	1,0894	0,033	3,64	3,85			
	0,03143	1,3583	0,113	3,58	3,60			
	0,05338	1,7077	0,184	3,41	3,33			
	0,08810	2,3536	0,272	3,09	3,02			
			Durchschnittliche Abweichung		3 Proz.			
1710	0,001807	1,0245	0,009	(5,0)	(5,9)	6	5	
	0,004449	1,0663	0,025	5,6	5,8			
	0,02289	1,3950	0,122	5,32	5,22			
	0,04707	1,9053	0,216	4,60	4,61			
	0,07865	2,7949	0,318	4,02	4,00			
			Durchschnittliche Abweichung		2 Proz.			
5670	0,003020	1,1172	0,043	14,2	14,3	15	11	
	0,005969	1,2409	0,080	13,4	13,5			
	0,01501	1,6425	0,174	11,6	11,8			
	0,029401	2,5843	0,288	9,8	10,0			
	0,05928	5,3302	0,432	7,3	7,3			0,78
			Durchschnittliche Abweichung		1 Proz.			
9330	0,000886	1,0495	0,019	21,4	21,6	22	21	
	0,001802	1,1023	0,038	21,1	20,9			
	0,007483	1,4772	0,139	18,6	18,3			
	0,01506	2,0759	0,238	15,8	15,7			
	0,02423	3,0036	0,327	13,4	13,3			
	0,03870	4,9055	0,421	10,9	10,8			
			Durchschnittliche Abweichung		1 Proz.			
25200	0,0002941	1,0452	0,017	(58)	(61)	62,5	61,5	
	0,0003022	1,0507	0,019	63	61			
	0,0007522	1,1233	0,045	60	59			
	0,0007680	1,1368	0,050	65	59			
	0,001510	1,2497	0,084	55,6	55,5			
	0,003003	1,5316	0,152	50,5	50,9			
	0,006054	2,2208	0,257	42,5	42,6			
	0,010564	3,2335	0,344	32,6	34,5			
	0,01653	5,7649	0,445	26,9	27,4			
			Durchschnittliche Abweichung		4 Proz.			

Tabelle VIII.

Werte von $K = \frac{Q_0}{M}$ bei Poly-ω-Oxydekansäure, gelöst in Tetrachloräthan.

M	$K_m = \frac{\eta_{sp}}{cM}$	$K = Q_0/M$
780	$23{,}7 \cdot 10^{-4}$	$3{,}8 \cdot 10^{-3}$
1710	$15{,}6 \cdot 10^{-4}$	$2{,}9 \cdot 10^{-3}$
5670	$12{,}7 \cdot 10^{-4}$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
9330	$11{,}2 \cdot 10^{-4}$	$2{,}3 \cdot 10^{-3}$
25200	$12{,}4 \cdot 10^{-4}$	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$

Tabelle IX.

Polyäthylenoxyde, gelöst in Dioxan bei 20° C [angenomm. Spez.-Gew. des Polymers 1,0 (3)].

M	V_0	b	$K = Q_0/M$
2800	4,0	0,66(?)	$10{,}8 \cdot 10^{-4}$
6400	8,1	0,70	$11{,}1 \cdot 10^{-4}$
13000	16,0	0,75	$11{,}5 \cdot 10^{-4}$

Aus den in den Tabellen IV, VII und IX zusammengestellten Zahlen ist ersichtlich, daß die Größe b bei den verschiedenen Gruppen von hochpolymeren Stoffen nicht auf dieselbe Weise mit dem Molekulargewicht variiert; bei den Polystyrolen nimmt sie mit zunehmendem Gewichte ab, bei den Polyoxydekansäuren ist sie unabhängig vom Molekulargewicht, bei den Polyäthylenoxyden nimmt sie mit steigendem Gewichte zu.

Der Wert K aus Gleichung [5] ist bei den untersuchten Polyoxydekansäuren nicht so kon-

stant wie bei den Polystyrolen, wenn auch besser konstant als die Staudingerschen Größen; die Polyäthylenoxyde entsprechen der Beziehung [5] besser. Bei der Feststellung, daß ein derartiger Faktor nicht konstant ist, soll immer dem Umstande Rechnung getragen werden, daß die untersuchten Produkte fast niemals aus Molekülen eines gleichen Molargewichtes bestehen, sondern Mischungen verschiedener Molekülgrößen sind, und daß bei der Bestimmung des Molekulargewichtes die niedrigmolare, dagegen bei der Bestimmung der Viskosität die hochmolare Fraktion den größten Einfluß auf das Ergebnis hat.

V. Viskosität von Lösungen von Zellulosederivaten.

Auch für Azetylzelluloselösungen in *m*-Kresol gibt Gleichung [3] offenbar eine gute Beschreibung des Viskositätsverhaltens der verschiedenen Abbaustufen. Die aus den Beobachtungen von Staudinger (24) berechneten Daten, wobei für das spezifische Gewicht der Azetylzellulose 1,26 angenommen wurde, sind in Tabelle X und Fig. 3 zusammengestellt. Bei diesen Lösungen ist, ebenso wie bei den Polyoxydekansäuren, die Größe *b* für die verschiedenen Molekulargewichte gleich.

Tabelle X. Azetylzellulose (angenommenes spezifisches Gewicht 1,26), gelöst in *m*-Kresol (24). Viskositätsmessungen bei 20° C.

M	C_v	η_r	$VC_v C_v$	VC_v	V_0	Q_0	b
130000	0,00034	1,104	0,039	126	126	125	
	0,00067	1,221	0,075	112			
	0,00206	1,791	0,198	96			
	0,0057	4,140	0,390	68			
	0,0114	11,81	0,536	47			
84000	0,00057	1,112	0,041	72,0	84	83	
	0,00114	1,256	0,086	75,4			
	0,00342	1,898	0,215	62,9			
	0,0091	4,53	0,406	44,6			
	0,0182	13,26	0,543	29,9			
23600	0,00171	1,131	0,048	28,0	31	30	0,825
	0,00342	1,288	0,095	27,8			
	0,00912	1,885	0,213	23,3			
	0,0228	4,145	0,390	17,1			
	0,0456	11,61	0,536	11,7			
11200	0,0034	1,117	0,043	12,7	13,5	12,5	
	0,0069	1,246	0,084	12,1			
	0,0206	1,847	0,207	10,0			
	0,0456	3,617	0,364	7,8			
	0,0912	10,44	0,524	5,75			
3150	0,0014	1,094	0,035	3,07	3,7	2,7	
	0,0228	1,220	0,075	3,29			
	0,069	1,876	0,211	3,06			
	0,159	5,23	0,426	2,68			

Staudinger erwähnt bei den in Tabelle X beschriebenen Versuchen Werte für das Molekulargewicht, die berechnet wurden in der Annahme, daß für diese Produkte die Größe K_m in Gleichung [4] den Wert $11 \cdot 10^{-4}$ besaß. Eine spätere Untersuchung, bei der das Molekulargewicht und die Viskosität hochmolekularer Triazetylzellulose bestimmt wurden, ergab jedoch, daß bei Polymerisationsgraden 79—790 für Lösungen in *m*-Kresol bei 20° C diese Größe durchschnittlich nur $6{,}3 \cdot 10^{-4}$ beträgt. Die in Tabelle X und Fig. 3 aufgenommenen Angaben der Molekulargewichte sind mit diesem Wert berechnet. Diese berechneten Werte können also keine Angaben für die Richtigkeit der Gleichung [5] liefern.

Staudinger und Freudenberger (26) fanden, daß die K_m-Konstanten für die niedrigmolekularen Produkte einen sehr starken Gang aufweisen. In Tabelle XI haben wir Werte der molekularen Konstanten, sowohl für niedrig- wie für hochmolekulare Produkte, mit von Staudinger bestimmten Molekulargewichten zusammengestellt.

Mit Ausnahme des Monomers finden wir also für die ganze Reihe einen konstanten Wert für die molekulare Größe K' berechnet aus Glei-

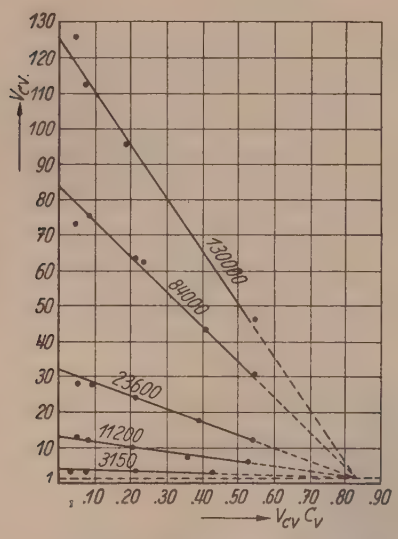


Fig. 3. Azetylzellulosen mit verschiedenem Molekulargewicht in m-Kresol.

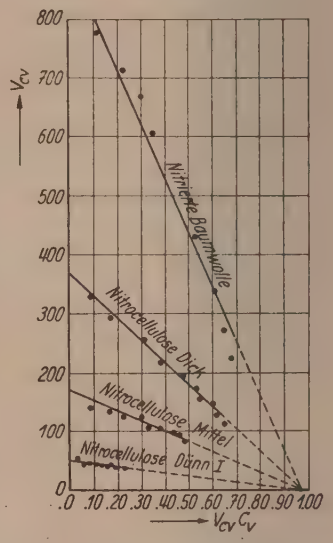


Fig. 4. Nitrozellulosen in Butylazetat.

Tabelle XI.

Werte von $K_m = \frac{\eta_{sp}}{cM}$ und $K' = \frac{Q_0}{\text{Anzahl Glukosegruppen}}$ für polymere Azetylglukosen in *m*-Kresol bei 20° C. Angenommenes spezifisches Gewicht für alle Produkte 1,26.

Produkt	$\frac{\eta_{sp}\ (1{,}4\ \text{Proz.})}{\text{Anzahl Glukosegruppen}}$		$K_m \cdot 10^4$	K'
Glukose Pentaazetat (26)	0,0282		20,1	0
Cellobioseazetat	0,0233		16,6	0,31
Cellotrioseazetat	0,0182		13,0	0,30
Cellotetraoseazetat	0,0164		11,7	0,32
Cellopentaoseazetat	0,0144		10,3	0,29
Polymerisationsgrad (25)	Konz. Gew. %	η_{sp}		
83	0,166	0,089	6,7	0,30
130	0,0835	0,070	6,7	0,29
340	0,0520	0,112	6,6	0,29
825	0,0259	0,136	6,65	0,29

chung [5], während Staudingers K_m einen Gang von 20 bis 6,6 mit der Molekülgröße aufweist.

Bei dem für das Monomer berechneten abweichenden Wert muß bedacht werden, daß dieses Produkt bedeutend mehr Azetylgruppen enthält als die Polymere, und daß auch das in der Berechnung gebrauchte spezifische Gewicht unsicher ist.

Über die Viskosität von Lösungen von Nitrozellulose in Butylazetat sind von Fikentscher und Mark (27) Daten veröffentlicht; die Bearbeitung dieser Zahlen nach Gleichung [3] ist in Tabelle XII und Fig. 4 enthalten. Auch diese Beobachtungen weisen auf einen geradlinigen Verlauf der Voluminosität mit zunehmendem Wert für Vc_vC_v; wenn diese letzte Größe Werte über 0,65 aufweist, treten Abweichungen auf, wahrscheinlich dadurch verursacht, daß die so dicht aufeinandergedrängten Teilchen einer oder mehreren der bei der Grundgleichung gestellten Bedingungen: gleiche Größe, Kugelform und Nichtverformbarkeit, nicht genügen.

Tabelle XII. Nitrozellulose [spezifisches Gewicht 1,66 (28)], gelöst in Butylazetat (27).

Konz. $C_v \cdot 10^4$	Nitrierte Baumwolle			Nitrozellulose „dick"			Nitrozellulose „mittel"			Nitrozellulose „dünn I"		
	η_r	Vc_vC_v	Vc_v	η_r	Vc_vC_v	Vc_v	η_r	Vc_vC_v	Vc_v	η_r	Vc_vC_v	Vc_v
1,5	1,38	0,118	785	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,0	1,90	0,215	715	1,30	0,099	330	—	—	—	—	—	—
4,5	2,66	0,300	666	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,0	3,59	0,362	603	1,66	0,176	293	1,25	0,084	140	1,09	0,033	55
12,0	10,5	0,582	435	2,7	0,306	255	1,60	0,165	137	1,16	0,057	47,5
18,0	26,6	0,607	338	4,3	0,396	220	1,99	0,228	127	1,25	0,084	46,6
24,0	59,0	0,650	271	6,8	0,469	196	2,59	0,295	123	1,34	0,108	45,0
30,0	122	0,678	226	10,3	0,523	174	3,00	0,327	109	1,44	0,132	44,0
36				15,4	0,561	156	4,06	0,385	107	1,54	0,154	42,7
42				22,6	0,595	142	4,88	0,418	99	1,65	0,174	41,5
48				31,8	0,621	129	6,04	0,453	94	1,76	0,193	40,2
60				64,8	0,655	109	8,35	0,496	83	2,02	0,231	38,5
V_0			900			370			174			52
Q_0			899			369			173			51
b	0,97											

Auch für diese Gruppe von Lösungen scheint die Größe b einen konstanten Wert, 0,97, zu besitzen; von Fikentscher und Mark ausgeführte Bestimmungen an zwei noch niedriger molekularen Nitrozellulosen (V_0 36 bzw. 25) zeigen zu schwankende Werte und wurden über einen zu kleinen Viskositätsbereich ausgeführt, als daß sie hier für eine ausführliche Behandlung in Betracht kämen; diese Daten widersprechen dem entworfenen Bild jedoch nicht.

Bei den von Fikentscher (29) untersuchten Nitrozelluloselösungen in Azeton beträgt der Wert b für die Qualität dünn und mittel etwa 0,86.

Zu bemerken ist noch, daß auch die von Bredée und van Bergen angegebenen Werte für die Viskosität von Lösungen von Viskose in einer 7proz. Natriumhydroxydlösung der betreffenden Gleichung entsprechen; bei Werten von V_0 variierend je nach der Reifungszeit von 182 bis 62 wird der Wert b 0,875.

Da bei diesen Produkten keine unabhängigen Bestimmungen des Molekulargewichtes ausgeführt worden sind, kann die Größe K nicht berechnet werden; wir glauben jedoch, daß die bei den verschiedenen Produkten für Q_0 erhaltenen Werte den durchschnittlichen Molekulargewichten proportional betrachtet werden dürfen; die K_m Konstante (30) von Nitrozellulose, Polymerisationsgrad 60—3000, gelöst in Butylazetat, wird als $14 \cdot 10^{-4}$ angegeben.

VI. Viskosität von Lösungen kautschukartiger Substanzen.

Schließlich sei noch das Viskositätsverhalten von Gummilösungen behandelt, unter Bezugnahme auf die von Fikentscher und Mark (27) gemachten Angaben betreffend die Viskosität von in Chlorbenzol gelöstem Kreppkautschuk, der während verschiedener Zeiten plastifiziert worden war. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle XIII und in Fig. 5 zusammengestellt.

Es stellt sich heraus, daß die nach Gleichung [3] berechneten Voluminositäten in den Lösungen von nichtabgebautem und während 30, 50 und 75 Minuten abgebautem Kautschuk wieder in geradlinigem Zusammenhang mit Vc_vC_v stehen.

Diese Lösungen haben verschiedene Werte für b, und zwar um so niedriger, je länger der Kautschuk plastifiziert worden ist.

Bei weiter abgebautem Kautschuk tritt eine Komplikation auf: während die Voluminositäten in den Lösungen, wofür Vc_vC_v größer als etwa 0,10 ist, ein Verhalten zeigen, das sich ganz dem der weniger stark abgebauten Produkte anschließt, weisen die verdünnteren Lösungen ein abweichendes Bild auf: die Voluminosität der verdünnten Lösungen des während 140 und 175 Minuten behandelten Kautschuks ist konstant; bei ansteigender, jedoch niedriger Konzentration nimmt die Voluminosität der Lösungen des während 225 Minuten gewalzten Kautschuks sogar etwas zu. Daß es sich hier nicht um Versuchsfehler handelt, wird dadurch wahrscheinlich, daß wir das gleiche Verhalten bei Staudingers Messungen an einem anderen gummiartigen Stoff, nl. Balata (31), beobachten; siehe Tabelle XIV und Fig. 6.

Wenn man sich die Voluminosität dieser Teilchen durch Aufnahme von Lösungsmittel in die Mizelle entstanden denkt, so wird man sich

also vorstellen können, daß die verhältnismäßig niedrigmolekularen Mizellen dieser Gummikohlenwasserstoffe in sehr verdünnten Lösungen durch irgendeine Ursache daran gehindert werden, völlig zu quellen, daß sie jedoch, wenn der äußere Druck

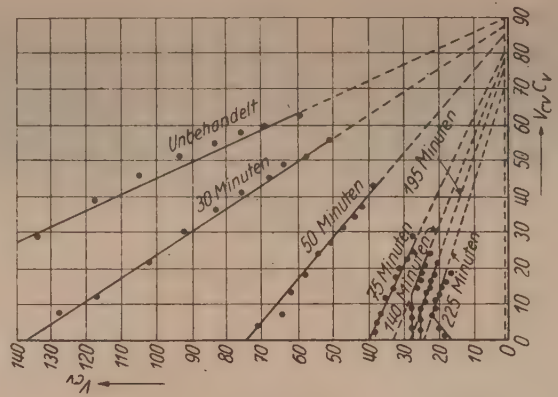


Fig. 5. Kreppgummi während verschiedener Zeiten gewalzt und in Chlorbenzol gelöst.

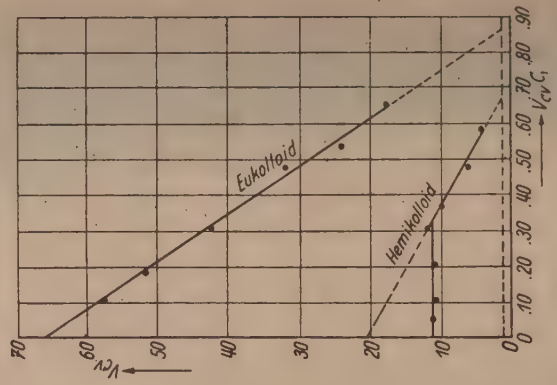


Fig. 6. Balatalösungen in Tetralin bei 20° C.

Tabelle XIII. Während verschiedener Zeiten plastizierter Kreppkautschuk in Chlorbenzol (27) (angenommenes spezifisches Gewicht von Kreppkautschuk 0,92).

$C_v \cdot 10^4$	Kreppkautschuk			30 Min. gewalzt			50 Min. gewalzt			75 Min. gewalzt			140 Min. gewalzt			195 Min. gewalzt			225 Min. gewalzt		
	η_r	VC_vC_v	VC_v	η_r	VC_vC_v	VC_v	η_r	VC_vC_v	VC_v	η_r	VC_vC_v	VC_v	η_r	VC_vC_v	VC_v	η_r	VC_vC_v	VC_v	η_r	VC_vC_v	VC_v
5,4	1,25	0,078	144	1,20	0,069	128	1,10	0,038	70,4	1,055	0,021	38,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10,8	1,54	0,154	148	1,42	0,127	117	1,20	0,070	64,6	1,11	0,041	38,0	1,08	0,030	27,8	1,07	0,027	25,0	1,05	0,019	18,1
21,6	2,53	0,290	134	1,94	0,221	102	1,45	0,135	62,5	1,23	0,078	36,1	1,17	0,060	27,8	1,15	0,054	25,0	1,12	0,043	19,9
32,4	4,00	0,383	110	2,64	0,299	92,5	1,73	0,188	58,1	1,36	0,113	34,9	1,27	0,090	27,8	1,24	0,080	24,7	1,195	0,069	21,3
43,2	6,05	0,453	105	3,49	0,358	83	2,02	0,232	53,6	1,49	0,143	33,1	1,38	0,118	27,3	1,33	0,106	24,6	1,27	0,090	20,8
54,0	8,84	0,505	93,5	4,50	0,405	75	2,37	0,273	50,6	1,64	0,173	32,1	1,49	0,143	26,5	1,42	0,128	23,6	1,345	0,110	20,4
64,0	12,30	0,539	83,5	5,73	0,445	68,5	2,74	0,307	47,5	1,80	0,199	30,7	1,59	0,163	25,2	1,52	0,149	23,0	1,42	0,127	19,6
75,6	16,99	0,572	76	7,67	0,485	64	3,15	0,337	44,6	1,96	0,223	29,5	1,72	0,187	24,7	1,62	0,168	22,2	1,50	0,145	19,1
86,4	23,62	0,597	69	9,55	0,511	59	3,56	0,362	41,9	2,12	0,245	27,4	1,85	0,207	24,0	1,73	0,188	21,8	1,58	0,161	18,6
108	30,64	0,617	59,5	14,6	0,557	51,5	4,68	0,413	38,3	2,50	0,286	26,5	2,18	0,252	23,3	1,96	0,223	20,5	1,76	0,181	16,3
V_0			200			137			74,5			40			(32)			(30,5)			(24)
Q_0			199			136			73,5			39			(31)			(29,5)			(23)
b			0,90			0,88			0,85			0,80			0,78			0,755			0,70

Tabelle XIV.

Voluminosität von Balata (31) in Tetralin bei 20° C (angenommenes spezifisches Gewicht 0,92).

$C_v \cdot 10^4$	Hemikolloid			Eukolloid		
	ηr	$V C_v C_v$	$V C_v$	ηr	$V C_v C_v$	$V C_v$
181	—	—	—	1,33	0,105	58,0
368	—	—	—	1,75	0,190	51,5
462	1,15	0,054	11,7	—	—	—
736	—	—	—	2,78	0,310	42,1
924	1,31	0,101	10,9	—	—	—
1470	—	—	—	6,75	0,468	31,8
1840	1,69	0,206	11,2	—	—	—
2210	—	—	—	11,08	0,531	24,0
3680	2,66	0,369	10,0	53,7	0,645	17,5
7360	5,61	0,481	6,5	—	—	—
14720	20,45	0,585	4,0	—	—	—
V_0			(20)			66
Q_0			(19)			65
b			0,68			0,86

einen bestimmten Schwellenwert überschreitet, zusammengepreßt werden können; auch wäre es möglich, daß in den sehr verdünnten Lösungen eine weitere Depolymerisation stattgefunden hat z. B. durch Oxydation.

Angaben über das Molekulargewicht ähnlicher Produkte, berechnet aus der Viskosität bei extremer Verdünnung, sind wahrscheinlich nicht richtig; besser wäre, sie zu berechnen durch Extrapolation im $V C_v C_v$—$V C_v$-Diagramm, aus den für konzentriertere Lösungen gefundenen Werten.

In den oben behandelten Beispielen ist die Viskositätskonzentrationskurve einer Anzahl

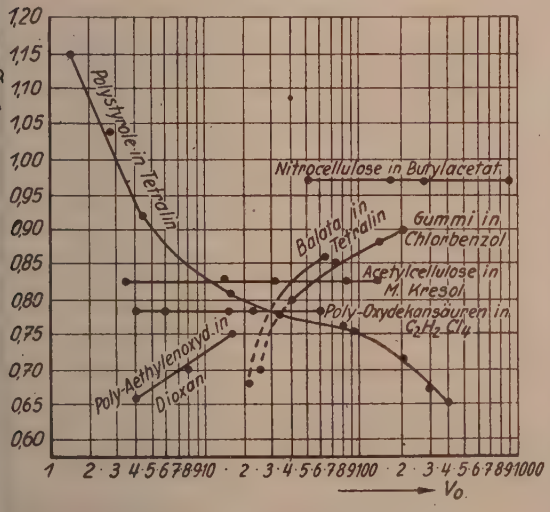


Fig. 7. Die zusammengehörigen Werte von V_0 und b.

hochmolekularer Stoffe verschiedenen Polymerisationsgrades beschrieben und charakterisiert worden durch die Voluminosität oder die Quellung Q_0 bei unendlicher Verdünnung, und die Größe b, die ein Maß für die Zusammendrückbarkeit gequollener Mizellen oder für die gegenseitige Beeinflussung beweglicher gestreckter Mizellen darstellt. Bei verschiedenen dieser Gruppen von Stoffen hatte b für ein Lösungsmittel einen konstanten Wert: bei anderen hingegen variierte diese Größe sehr stark mit dem Molargewicht des Polymers. In Fig. 7 sind Werte von b gegen V_0 (in logarithmischem Maßstab) eingetragen; hieraus geht deutlich der Unterschied im Verhalten dieser Gruppen hervor.

VII. Zusammenfassung.

Die vom Verfasser und van Dijck für Emulsionen hochviskoser Stoffe angegebene Beziehung zwischen Viskosität und Konzentration, den Bedingungen für das Viskositätsverhalten bei unendlicher Verdünnung und bei dichter Kugelstapelung genügend, wurde auf Lösungen hochpolymerer Stoffe in organischen Lösungsmitteln angewendet; dafür war es nötig, die Gleichung auszubauen, da bei vielen dieser Lösungen die „Voluminosität" der Teilchen eine Funktion der Konzentration ist.

Über ein sehr großes Konzentrationsgebiet wurde ein linearer Zusammenhang gefunden zwischen der Voluminosität dieser Teilchen und der rheologischen Konzentration, d. h. dem Produkt von Voluminosität und Konzentration in Volumenteilen, so daß das Viskositätsverhalten beschrieben werden kann durch:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5\, V C_v\, C_v}{2\,(1 - 1{,}35\, V C_v\, C_v)}\right)^2 = \left(1 + \frac{2{,}5\,(Q C_v + 1)\, C_v}{2\,(1 - 1{,}35\,(Q C_v + 1)\, C_v)}\right)^2$$

$$= \left(\frac{1 - 0{,}1\, V C_v\, C_v}{1 - 1{,}35\, V C_v\, C_v}\right)^2 = \left(\frac{1 - 0{,}1\,(Q C_v + 1)\, C_v)}{1 - 1{,}35\,(Q C_v + 1)\, C_v)}\right)^2,$$

in der

$V C_v = \frac{b\, V_0}{C_v\,(V_0 - 1) + b}$ oder $Q C_v = Q_0 \left(\frac{b - C_v}{Q_0 C_v + b}\right)$,

V_0 = Voluminosität bei unendlicher Verdünnung;

Q_0 = die rheologische Quellung = $V_0 - 1$;

b = Länge, abgeschnitten durch die V-Linie von der Abszisse durch $Q_0 = 0$ ($V_0 = 1$).

Bei einer rheologischen Konzentration $V C_v C_v$ > etwa 0,65 treten in manchen Fällen Abweichungen auf, wahrscheinlich dadurch verursacht, daß die Mizellen des gelösten Stoffes nicht den bei der Aufstellung der Gleichung gestellten Bedingungen: Kugelform, Nichtverformbarkeit und gleiche Größe, genügen.

Bei den von Staudinger ausführlich studierten Lösungen von Polystyrolen in Tetralin ist die rheologische Quellung $Q_0 = V_0 - 1$, d. h. die rheologisch bestimmte Volumenzunahme der Volumeneinheit des Stoffes in trocknem Zustande, dem Molekulargewicht proportional, M variierend von 600 bis 600000:

$$Q_0 = KM.$$

Diese Beziehung trifft auch für andere Gruppen polymerer Substanzen zu, z. B. für Lösungen von Azetylglukosen von Cellobioseoctazetat bis einschließlich Staudinger und Daumillers löslicher eukolloider Triazetylzellulosen.

Manche Kunstharze, wie Phenolformaldehydharz, besitzen einen praktisch konstanten Wer' für $V C_v$; dabei ist b also sehr groß.

Die Größe b, die den Widerstand gegen Abnahme der rheologischen Quellung bei Konzentrationserhöhungen darstellt, ist für manche Gruppen von Lösungen unabhängig vom Molekulargewicht des Polymers (Poly-ω-oxydekansäuren in $C_2H_2Cl_4$, Nitrozellulosen in Butylazetat, Azetylzellulosen in m-Kresol); bei anderen nimmt b bei steigendem Molargewicht zu (Gummilösungen in Chlorbenzol, Balata in Tetralin, Polyäthylenoxyden in Dioxan), während diese Größe bei Polystyrolen in Tetralin bei zunehmendem Molargewicht abnimmt.

Bei niedrigmolekularen Gummikohlenwasserstoffen (durch Plastifizieren weit abgebauter Kautschuk, hemikolloide Balata) zeigt die $V C_v C_v^*$—$V C_v$-Linie einen Knick; sie verlauft anfänglich horizontal und geht später in eine geneigte Linie über, die zu dem auch von den höhermolaren Produkten gelieferten Bündel gehört; bei diesen Produkten gibt also wahrscheinlich das Viskositätsverhalten in äußerst verdünnter Lösung keinen richtigen Maßstab für das Molekulargewicht. Sondern man erhält einen besseren Wert durch Extrapolation der bei höheren Konzentrationen gefundenen Werte der Voluminosität.

Nachschrift.

Nachdem dieser Artikel druckfertig vorlag, erhielt der Verfasser Einsicht in den Entwurf einer Veröffentlichung des Herrn de Bruyn in Heerlen, die im „Recueil Trav. chim. Pays-Bas" erscheinen wird; darin wird auf mehr theoretischem Wege eine Viskositätsgleichung vom gleichen Typus wie die von uns benutzte abgeleitet. Der Verfasser kommt bei der Anwendung dieser Gleichung auf Lösungen hochmolekularer Stoffe zu demselben Zusammenhang zwischen dem rheologischen Volumen und der Voluminosität wie er im obenstehenden Artikel beschrieben worden ist.

Schrifttum.

1. H. Eilers, Kolloid-Z. **97**, 313 (1941).
2. A. Einstein, Ann. Physik (4) **19**, 289 (1906); **34**, 591 (1911).
3. H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 32 (1937).
4. H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **91**, 39 (1940).
5. R. Houwink und K. H. Klaassens, Kolloid-Z. **79**, 138 (1937); R. Houwink, Österr. Chemiker-Ztg. **40**, 472 (1937).
6. R. Houwink und K. H. Klaassens, Kolloid-Z. **98** (1942); H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **99**, 171 (1942).
7. K. H. Klaassens und R. Houwink, Kolloid-Z. **76**, 217 (1936).
8. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen (Berlin 1932) (weiter als „Buch" bezeichnet), S. 176, 193, 203.
9. H. Staudinger, Buch, S. 56.
10. H. Staudinger, Buch, S. 56 und 182.
11. H. L. Bredée und L. A. van Bergen, Chem. Weekbl. **30**, 223 (1933).
12. R. Signer, Helv. chim. Acta **18**, 701 (1935).
13. J. M. Burgers, in: Second Report on Viscosity and Plasticity. Acad. of Science (Amsterdam 1938).

14. R. Signer, in: T. Svedberg und K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge (Dresden und Leipzig 1940), S. 401.
15. T. Svedberg, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 113 (1938).
16. R. Signer, Trans. Faraday Soc. **32**, 296 (1936).
17. H. Mark, Trans. Faraday Soc. **32**, 311 (1936).
18. J. H. de Boer, Trans. Faraday Soc. **32**, 10 (1936); Chem. Weekbl. **33**, 73 (1936).
19. H. Staudinger und W. Heuer, Z. physik. Chem. Abt. A **171**, 129 (1934).
30. R. Signer und R. Gross, Helv. chim. Acta **17**, 59 (1934).
21. J. H. de Boer, Trans. Faraday Soc. **32**, 118 (1926).
22. E. O. Kraemer und F. J. van Natta, J. physic. Chem. **36**, 3175 (1932).
23. H. Staudinger, Buch, S. 304.
24. H. Staudinger, Buch, S. 472.
25. H. Staudinger und G. Daumiller, Liebigs Ann. **529**, 219 (1937).
26. H. Staudinger und H. Freudenberger, Liebigs Ann. **501**, 162 (1933).
27. H. Fikentscher und H. Mark, Kolloid-Z **49**, 135 (1929).
28. H. de Mosenthal, J. Soc. chem. Ind. **26**, 443 (1907).
29. H. Fikentscher, Cellulosechem. **13**, 58 (1932).
30. H. Staudinger und F. Reinecke, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, 2521 (1938).
31. H. Staudinger, Buch, S. 407, 410.

Aus dem Institut für Celluloseforschung, Glanzstoff-AKU-HKI, Utrecht (Holland).

Über die Gestalt und die Beweglichkeit des Moleküls der Zellulose.*)

Von P. H. Hermans (Utrecht, Holland)
unter Mitarbeit von J. de Booys (Breda) und Chr. J. Maan (Breda, Holland).

(Eingegangen am 24. Oktober 1942)

1. Zielstellung.

Da das Zellulosemolekül den Grundbaustein darstellt, mit dem bei einer Reihe von wichtigen industriellen Verfahren gearbeitet wird, scheint es angebracht, unsere Kenntnisse über dieses Gebilde in möglichst vielen Richtungen zu erweitern, zumal manche für dieses Gebiet grundlegende Fragen, wie z. B. die nach der Gestalt der Moleküle in Lösungen sowie nach ihrer inneren Beweglichkeit, Biegbarkeit usw., noch fast völlig im Dunkeln liegen.

In dieser Arbeit wird versucht, die Konstitution des Zellulosemoleküls, so weitgehend als es heute möglich erscheint, von rein stereochemischen Gesichtspunkten heraus zu analysieren. In den bisher bekannt gewordenen Arbeiten wurde dieses Thema unseres Erachtens noch nicht völlig erschöpft.

2. Einleitung.

Seit der endgültigen Aufklärung der Konstitution der Zellobiose im Jahre 1928 durch Haworth[1]) und Freudenberg[2]) ist auch der chemische Aufbau der Zelluloseketten [bis auf die Endgruppen und etwa vorhandener, hier und da eventuell eingebauter Fremdgruppen[3])] als fortlaufende Kette von in 1,4-Stellung glukosidisch miteinander verknüpften β-Glukoseresten mit Sicherheit festgelegt worden.

Später hat man dann versucht, die auf chemischem Wege abgeleitete Konstitution der Zellulose mit den Daten der röntgenspektrographischen Untersuchungen in Übereinstimmung zu bringen. An Hand stereochemischer Überlegungen wurde ein Modell des Moleküls aufgebaut, dieses so gut wie möglich in die röntgenographisch ermittelte Elementarzelle hineingepaßt und dann daraufhin geprüft, ob die so erhaltenen Atomlagen mit den Ergebnissen der Röntgenspektrographie in Übereinstimmung sind. Dieser Weg wurde zuerst von den Amerikanern Sponsler und Dore beschritten, die aber noch eine abwechselnde 1,1- und 1,4-Verknüpfung der Glukosereste annahmen[4]). Ihr Modell hatte den Vorteil, daß es eine Erklärung der sicher festgestellten ungeraden diatropen Interferenzen (010) und (030) ermöglichte. Wie neuerdings H. Kiessig[4a]) noch einmal betont hat, verbieten alle seitdem aufgestellten verbesserten Strukturmodelle das Auftreten dieser Interferenz und überhaupt aller ungeraden Basisinterferenzen. Dieser Gegenstand ist bisher noch nicht aufgeklärt worden.

---

*) Die dieser Abhandlung zugrunde liegenden Arbeiten liegen schon mehr als zwei Jahre zurück und werden aus äußeren Gründen erst jetzt veröffentlicht.

[1]) W. N. Haworth, Helv. chim. acta **11**, 534 (1928).

[2]) K. Freudenberg und E. Braun, Ann. **460**, 288 (1928); **461**, 130 (1928).

[3]) Vgl. G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem., Abt. B. **52**, 23 (1942).

[4]) O. L. Sponsler und H. Dore, Colloid Symp. Monograph **4**, 174 (1926); deutsche Übersetzung: Cellulosechem. **11**, 186 (1930).

[4a]) H. Kiessig, Z. physik. Chem., Abt. B. **43**, 79 (1939).

Im Jahre 1928 zeigten K. H. Meyer und H. Mark[5]), daß ein modifiziertes Modell, mit einer den chemischen Ergebnissen entsprechenden fortlaufenden 1,4 glukosidischen Bindung zwischen den Hexoseresten, ebenfalls mit den Röntgendaten befriedigend in Übereinstimmung gebracht werden kann. Die Ebenen der aufeinander folgenden Glukopyranoseringe sind dabei jeweils um 180° gegeneinander verdreht, so daß eine diagonale Schraubenachse entsteht. K. R. Andress[6]) hat dann später dieses Modell durchgerechnet, die Koordinaten der Atomlagen in der Elementarzelle festgelegt und gezeigt, daß die beobachteten Intensitätsverhältnisse der Diagramme mit den für das Modell berechneten gut übereinstimmen, falls die in der Richtung der *c*-Achse der Meyer-Markschen Zelle aufeinander folgenden Ketten um 0,78 der Identitätsperiode in der Faserachse (*b*-Achse) gegen die anderen verschoben werden. Diese Anordnung wurde dann weiterhin beibehalten.

Im Jahre 1937 haben K. H. Meyer und L. Misch[7]) das Modell von Andress einer Revision unterzogen, indem sie darauf hinwiesen, daß es den heutigen Kenntnissen über die Atomabstände und Valenzwinkel nicht mehr entspricht. Während Andress den Pyranosering einer ebenen Konfiguration zugeschrieben hatte, griffen Meyer und Misch auf den gewellten Sechsring zurück, den übrigens auch Sponsler und Dore schon angenommen hatten. Weiter brachten sie die von Andress seitwärts von der Kettenachse gelegten Brücken-Sauerstoffatome in die Achse zurück. Von den berechneten Atomlagen konnte dann gezeigt werden, daß sie die beobachteten Intensitätsverhältnissen (bis auf die eingangs erwähnten ungeraden Basisreflexe) befriedigend wiedergeben.

Eine von Sauter[8]) vorgeschlagene Abänderung des Modelles konnte der Kritik nicht standhalten[9]). Später sind dann von Kubo[10]) noch einige Verfeinerungen diskutiert worden.

In den angeführten Arbeiten wurde die Konfiguration der Zellulosekette bloß in Verbindung mit ihrer Lage im Kristallgitter und dem Röntgendiagramm betrachtet und wurden daher in erster Linie die Lagen der Atomzentren im Gitter berücksichtigt. In den, der Arbeit von Meyer und Misch beigegebenen, inzwischen in sämtlichen Lehrbüchern übernommenen Abbildungen sind für die Atome Kugelmodelle verwendet worden, die mit Bezug auf die angenommenen Atomradien als schematisch und willkürlich zu betrachten sind.

Es dürfte sich lohnen, das Molekül auch einmal an sich, nach rein stereochemischen Gesichtspunkten, aufzubauen und dabei auch die Ausdehnung der heute ziemlich gut bekannten Wirkungsradien der Atome zu berücksichtigen, was bisher unterblieben ist.

3. Ausgangspunkt und Aufgabe.

Es soll unter Berücksichtigung der heute als richtig betrachteten Daten über die Kernabstände, Valenzwinkel und Atomradien ein stereochemisches Modell der Zellulosekette aus 1,4-β-glukosidisch miteinander verknüpften Glukopyranoseresten aufgebaut und diskutiert werden.

Obgleich es von vornherein gar nicht vorauszusehen ist, ob die Kette sich unter allen Umständen geradlinig erstrecken soll, und dieses vorläufig bloß für die Einordnung im Kristallgitter der Zellulose gefordert werden muß, ist in erster Linie der Aufbau einer möglichst geraden Kette anzustreben und der Anschluß an die Ergebnisse früherer, aus röntgenographischen Gesichtspunkten unternommener Arbeiten zu prüfen. Die schon recht befriedigende Übereinstimmung der bisherigen Modelle mit den Röntgendaten weist darauf hin, daß das zu konstruierende Modell der Zellulosekette den alten Modellen zumindest sehr ähnlich sein muß. Weiter ist klar, daß im strikten Sinne gerade Atomketten nicht vorkommen können. Schon die „gerade" Konfiguration der Paraffinkette weist einen gewinkelten Bau auf. Auch die „gerade" Zellulosekette wird einen ähnlichen Bau haben. Insofern von der „Ringebene" der Glukosereste die Rede sein wird, ist zu achten auf eine genaue Definierung dessen, was unter der Ringebene zu verstehen ist, da es in den höher als fünfgliedrigen aliphatischen Ringsystemen keine im strengen Sinne ebenen Ringe gibt.

Es ist weiter zu prüfen, ob die gerade Kette in der röntgenographisch ermittelte Elementarzelle räumlich untergebracht werden kann.

---

[5]) K. H. Meyer und H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 593 (1928).

[6]) K. R. Andress, Z. physik. Chem., Abt. B. **2**, 380 (1929).

[7]) K. H. Meyer und L. Misch, Helv. chim. acta **20**, 232 (1937); K. H. Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **70**, 266 (1937).

[8]) E. Sauter, Z. physik. Chem., Abt. B. **35**, 83 (1937).

[9]) K. H. Meyer und H. Mark, Z. physik. Chem., Abt. B. **36**, 232 (1937); **38**, 395 (1938), vgl. auch E. Sauter, Z. physik. Chem., Abt. B. **43**, 294 (1939).

[10]) T. Kubo, Z. physik. Chem., Abt. A. **97**, 297 (1940).

Schließlich soll diskutiert werden, ob das Molekül auch andere Konfigurationen als die gerade gestreckte annehmen kann.

4. Die dieser Arbeit zugrunde gelegten zahlenmäßigen Daten über Atomabstände, -durchmesser und Valenzwinkel.

Atomabstände[11]).

C—C	$1{,}54 \pm 0{,}01$ Å
C—O	$1{,}43 \pm 0{,}01$ Å
C—H	$1{,}05 \pm 0{,}01$ Å
O—H	1,0 Å

Um die früher[20]) am Zyklohexanring gewonnenen exakten Rechnungen verwenden zu können, haben wir den C—O-Abstand im Pyranosering selbst auf $1{,}54 \pm 0{,}01$ Å angenommen, statt auf 1,43 Å. Wir haben uns davon überzeugt, daß der hierdurch verursachte kleine Fehler unsere Ergebnisse in den wesentlichen Schlußfolgerungen nicht berührt. (Die Nichtberücksichtigung des etwas geringeren C—O-Abstandes im Ringe verursacht bei der Berechnung der Längenerstreckung des Glukoserestes in der Richtung der Faserachse nur einen Fehler von etwa 0,1 Å.)

Valenzwinkel[11]).

Am Kohlenstoff 109°28′ (Tetraederwinkel)
Am Sauerstoff im Ring 109°28′ (Tetraederwinkel)

Während der Winkel am C-Atom für spannungsfreie Ringsysteme als gut gesichert betrachtet werden darf, ist der Valenzwinkel am O-Atom viel unsicherer. Man findet in der Literatur sowohl 110° wie 120° angegeben. Einige Autoren bevorzugen sogar kleinere Werte, bis 90°[12]). Für die vorliegende Aufgabe ist die Wahl des Valenzwinkels am glukosidischen Brückensauerstoffatom besonders wichtig. Hier mußten verschiedene Werte in die Diskussion hineinbezogen werden. Werte höher als etwa 120° haben wir dabei als sicher unzulässig betrachtet.

Wirkungsradien.

Sauerstoff	1,35 Å
Wasserstoff	1,2 Å

Der Wirkungsradius des Kohlenstoffes spielt in unseren Betrachtungen keine Rolle.

Die hier zugrunde gelegten Werte über Atomabstände und -dimensionen liegen auch den Stuartschen Atommodellen aus Holz zugrunde, die wir bei unserer Untersuchung zusätzlich mitverwendet haben[13]).

Abmessungen der Elementarzelle.

Man ist sich heute darüber einig, daß für die native Zellulose eine monokline Elementarzelle anzunehmen ist. In Übereinstimmung mit den letzten Nachprüfungen durch Sauter[14]) und Kiessig[15]) haben wir die folgenden Dimensionen der Elementarzelle angenommen:

$$a = 8{,}35 \text{ Å} \quad b = 10{,}3 \text{ Å} \quad c = 7{,}9 \text{ Å} \quad \beta = 84^0$$

5. Die Konfiguration des Kerngerüstes des Glukoserestes und ihre Verkettungsmöglichkeiten.

Nach der Haworthschen Pyranoseformel enthält die Glukose ein Sechsringsystem, das dem des Zyklohexans vergleichbar ist. Seit den Arbeiten von Sachse[16]), Mohr[17]), Böeseken[18]) und Derx[19]) kennt man den räumlichen Bau dieses Ringsystems und weiß, daß es in zwei verschiedenen spannungslosen Konfigurationen existieren kann, die Sesselform (position de chaise, Fig. 1a) und die Wannenform (position de lit, Fig. 1b).

Sogar unter Berücksichtigung einer freien Drehbarkeit um die C—C-Bindung ist die erste Form starr. Die zweite dagegen ist dann beweglich; sie kann unter Beibehaltung aller Valenzwinkel noch verschiedene Konfigurationen einnehmen. In Fig. 1b ist davon diejenige dargestellt worden, worin eines der beiden 1,4-cis-ständigen Paare von Wasserstoffatomen maximale Entfernung voneinander aufweisen. (Die Schwerpunkte der H-Atome sind nicht angegeben worden.)

---

[11]) L. Pauling und M. L. Huggins, Z. Kristallogr. **87**, 205 (1934); H. A. Stuart, Molekülstruktur (Berlin 1934), 79 und 83; F. Laves, „25 Jahre Laue-Diagramm", Naturwiss. **25**, 721 (1937); Melaven und Mack, J. Amer. chem. Soc. **54**, 888 (1932); Mack, ibid, 2141.

[12]) Siehe z. B. J. S. Allen und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **54**, 4115 (1932); **56**, 1398 (1934); Ber. Dtsch. chem. Ges. **65**, 1362 (1932).

[13]) H. A. Stuart, Z. physik. Chem., Abt. B. **27**, 350 (1934); Z. physik. chem. Unterr. **48**, 19 (1935). Wir sind den Herren Prof. P. E. Verkade-Delft und Prof. K. Freudenberg-Heidelberg zu großem Dank verpflichtet für die leihweise Überlassung einer genügenden Menge dieser Holzmodelle zur bequemen Durchführung dieser Untersuchungen.

[14]) E. Sauter, Z. physik. Chem., Abt. B. **43**, 294 (1939).

[15]) H. Kiessig, Z. physik. Chem., Abt. B. **43**, 79 (1939).

[16]) Sachse, Z. physik. Chem. **10**, 203 (1898).

[17]) E. Mohr, J. prakt. Chem. **98**, 315 (1918).

[18]) J. Böeseken, Chem. Weekbl. **33**, 207 (1936).

[19]) H. G. Derx, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **40**, 519 (1920); **41**, 312 (1922).

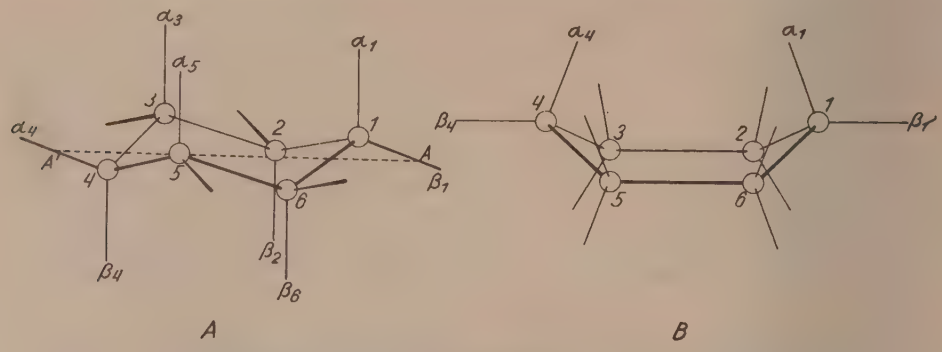


Fig. 1. Kohlenstoffgerüst des Zyklohexanringes. a) Sesselform, b) Wannenform. (Nach oben gerichtete Valenzen mit α, nach unten gerichtete mit β bezeichnet.)

Für das Weitere sind nun folgende Feststellungen wichtig:

1. In der Sesselform (Fig. 1a) laufen die transständigen Valenzen α_4, β_1 an den C-Atomen 1 und 4 aneinander parallel. Mit der Schwereachse (zugleich digonale Symmetrieachse) AA^1 des Systems bilden sie einen Winkel von 19° 28'[20]).

Die nach oben gerichteten Valenzen α_1, α_3, α_5 und die nach unten gerichteten Valenzen β_2, β_4, β_6 sind einander parallel und stehen senkrecht auf der Schwereachse AA^1.

2. In der Wannenform (Fig. 1b) laufen die cisständigen Valenzen β_1, β_4 einander parallel, dagegen bilden die transständigen Valenzen α_4, β_1 hier einen spitzen Winkel von 70°32'.

Für das Kerngerüst der Glukose ergeben sich dann die in Fig. 2 dargestellten vier Hauptformen.

Es ist nun zu allererst die Frage zu stellen, wie man durch fortlaufende 1—4 glukosidische Verknüpfung solcher Reste sich in einer Richtung annähernd geradlinig erstreckende Ketten aufbauen kann. Die Diskussion der räumlichen Verhältnisse, die hier nicht ausführlich wiedergegeben werden kann, ergibt folgendes.

Für die der Zellulose zugrunde liegende β-Glukose (Fig. 2 oben) findet man dazu zwei Möglichkeiten:

a) die auch von früheren Autoren angenommene fortlaufende Verknüpfung der Sesselform.

b) die fortlaufende Verknüpfung einer besonderen, zur Wannenform gehörigen Konfiguration,

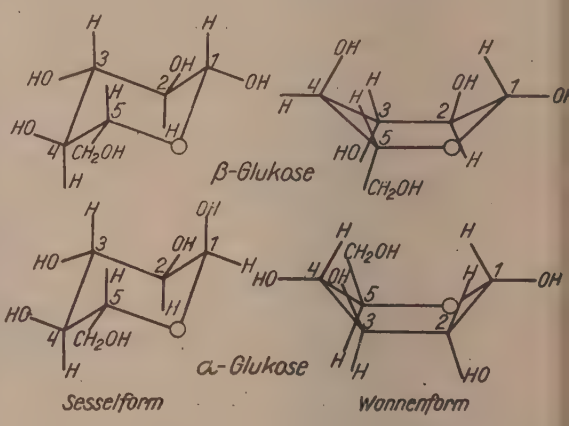


Fig. 2. Räumliche Konfiguration des Kerngerüstes der α- und β-Glukose in Sessel- und Wannenform. (Ringsauerstoff durch Kreis markiert.)

die in Fig. 2 nicht dargestellt ist, und die man erhält, indem das bewegliche System so gedreht wird, daß die Valenzen α_1 und β_4 einen möglichst kleinen Winkel miteinander einschließen. Diese Konfiguration ist zeichnerisch sowie rechnerisch besonders schwer zu behandeln, und wir werden uns daher in erster Linie auf die Diskussion von a) beschränken[20a]). Doch darf die Möglichkeit b) nicht ganz außer Betracht gelassen werden. Die sich nach ihr ergebende Kette ist infolge der inneren Beweglichkeit im Ring als außerordentlich leicht verformbar zu betrachten. Wir kommen darauf noch zurück.

Für das aus 1,4 glukosidisch miteinander verknüpften α-Glukoseresten bestehende Molekül der Amylose-Komponente der Stärke kommt nach

[20]) Diese, sowie ein Teil der später zugrundegelegten mathematischen Angaben sind einer im Jahre 1923 durchgeführten geometrischen Durchrechnung des Ringsystemes durch P. H. Hermans und J. Berk entnommen [P. H. Hermans, Dissert. (Delft 1924)].

[20a]) Die rechnerischen Grundlagen für das Kerngerüst des zweiten Systems stehen eventuellen Interessenten gerne zur Verfügung.

Freudenberg[21]) die in Fig. 2 (rechts unten) dargestellte spezielle Konfiguration der Wannenform in Frage. Das Molekül nimmt dann leicht eine spiralige Gestalt an, mit fünf bis sechs Glukoseresten pro Windung, eine Konfiguration die von diesem Autor für die Stärke wahrscheinlich gemacht werden konnte.

Mit einer anderen Stellung der Wannenform lassen sich allerdings ebenfalls gerade Stärke-Ketten aufbauen. (Das in Fig. 2 rechts unten gezeichnete System ist dazu durch innere Verdrehung so zu verändern, daß die C-Atome 1 und 4 die dort mit 2 und 5 bezeichneten Stellungen annehmen.)

Die Sesselform gibt bei der Stärke nur ganz unregelmäßig gebaute Ketten.

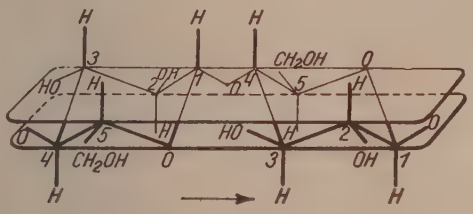


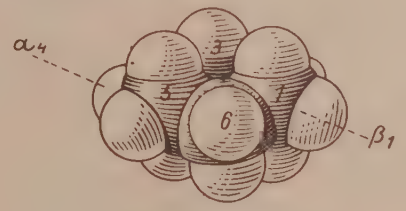
Fig. 3. Kerngerüst eines Cellobioserestes. Die Schwerpunkte der Ringatome verteilen sich über zwei parallele Ebenen. Oben und unten befinden sich die hydrophoben Wasserstoffatome, seitlich die hydrophilen Hydroxylgruppen.

Die Fig. 2 verrät noch eine bemerkenswerte Eigentümlichkeit der β-Glukose-Konfiguration, die auch in Fig. 3 zum Ausdruck kommt, wo das Gerüst eines Zellobioserestes dargestellt ist: Sämtliche Hydroxylgruppen befinden sich an der Seite der Ringfläche, während nach oben und unten nur wasserstofftragende Valenzen hervorragen[21a]). (An Fig. 3 ist zu sehen, daß die Schwerpunkte der Ringatome sich über zwei parallele Flächen verteilen lassen.) Die Zellulosekette, die, wie noch zu zeigen ist, tatsächlich eine etwas abgeflachte Gestalt hat, weist somit zwei hydrophobe und zwei hydrophile Seiten auf. Mit keiner anderen Hexose als gerade mit der β-Glukose ließen sich diese Verhältnisse erzielen. Dies ist in Einklang mit der bei der Zellulose in unausgesprochener Weise zum Ausdruck kommenden Tendenz zu der Erscheinung der „höheren Orientierung". Wie von W. A. Sisson[22]) nachgewiesen worden ist, kommt diese Neigung zur „seitlichen" Orientierung schon beim Eintrocknen ursprünglich isotroper Gele zustande.

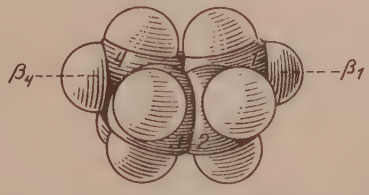
Vielleicht liegt hier auch der Schlüssel für die Lösung des Problems des auf den ersten Blick unverständlichen Gegensatzes zwischen der fast völligen Unlöslichkeit der Zellulose in Wasser und der viel besseren Löslichkeit der Stärke. Bei dieser (siehe Fig. 2 rechts unten) verteilen sich die Hydroxylgruppen nach allen Seiten des Moleküls. Auch der wahrscheinlich sperrigere Bau der gewundenen Amylose- bzw. der verzweigten Amylopektinketten wird bei aggregierten Molekülen dem allseitigen Zutritt von Wasser förderlich sein bzw. der Ausbildung vieler „Wasserstoffbindungen" zwischen den OH-Gruppen hinderlich sein.

6. Räumliche Gestalt und Drehbarkeit der Kettenglieder beim Zellulosemolekül.

Um das Bild von der Zellulosekette zu vervollständigen, müssen wir das Kern- und Valenzgerüst mit den annähernd bekannten Wirkungssphären der Atome bekleiden. Für die beiden Zyklohexankonfigurationen der Fig. 1 ergeben sich dann mit Hilfe der Stuartschen Atommodelle die Fig. 4a und b.



a) Sesselform.



b) Wannenform.

Fig. 4. Stuartsche Modelle des Zyklohexans.

In Fig. 5 ist das gleiche Modell der Fig. 4a dargestellt, nachdem das C-Atom 6 des Ringes durch Sauerstoff ersetzt worden ist und diejenigen H-Atome weggenommen sind, die in der β-Glukose nicht vorhanden sind. In Fig. 6 ist dasselbe Objekt etwas gedreht worden, so daß die Brückenvalenzen α_4, β_1 der Ebene des Zeichenpapieres parallel liegen. Beide Fig. 5 und 6 zeigen deutlich die mit Wasserstoff besetzten oberen und unteren Flächen des Ringes. Auch ist zu sehen, daß der

[21]) K. Freudenberg und H. Boppel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **73**, 609 (1940).

[21a]) Man vergleiche hierzu die in Fußnote 21 angeführte Arbeit von Freudenberg und Boppel, Seiten 612 und 613 Mitte, wo auch die entsprechenden Verhältnisse beim Molekül der Stärke behandelt werden.

[22]) W. A. Sisson, J. physic. Chem. **44**, 513 (1940).

eigentliche Ringkörper sich als eine flache Dose mit schiefen Endflächen schematisieren läßt.

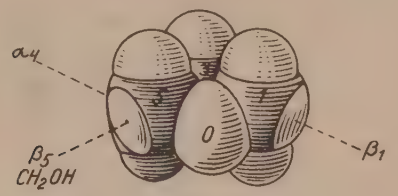


Fig. 5. Modell des β-Glukoseringes (nur mit H-Atomen besetzt).

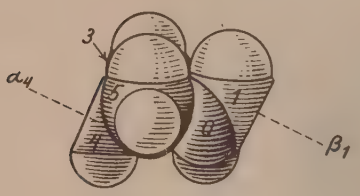


Fig. 6. Das Modell der Fig. 5 etwas gedreht.

Fig. 7 zeigt das Modell der Fig. 6 von oben gesehen mit angesetzten Hydroxylgruppen α_2 und β_3 und CH_2OH-Gruppe. Alle Atomlagen liegen in diesem Modell fest, mit Ausnahme der CH_2OH-Gruppe, die sich noch als Ganzes um die Verbindungslinie der C-Atome 5 und 6 frei drehen kann.

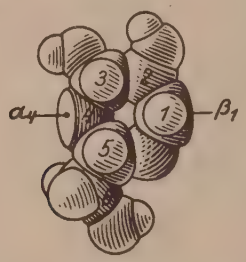


Fig. 7. Das Modell der Fig. 6 von oben gesehen, mit angesetzten OH-Gruppen und CH_2OH-Gruppe.

Verbindet man zwei solche Modelle nach dem Schema der Fig. 3 über ein Sauerstoffatom miteinander, dann hat man, infolge der bestehenbleibenden Drehbarkeit um die beiden C—O-Bindungen in der Brücke, noch die Wahl aus den verschiedensten Anordnungen der beiden Ringsysteme relativ zueinander. Für die Zellulosekette im Kristallgitter werden wir dazu die am meisten „gerade" Konfiguration auszuwählen haben (siehe darüber weiter im Abschnitt 7). Es ist jedoch interessant zu fragen, inwiefern eine sterische Behinderung dieser Rotationen um die C—O-Valenzen zu erwarten ist.

Das Maß der sterischen Behinderung läßt sich erfahrungsgemäß mit Hilfe der Stuartschen Modelle annähernd beurteilen[23]). Der Modellversuch lehrt, daß eine Rotation der beiden Ringe zueinander bei geschickter (wenn auch nicht in einfacher Weise zustande kommender) Drehung, zwar nicht über volle 360°, aber doch über etwa dreiviertel einer vollständigen Rotation möglich ist. Eine längere gestreckte Kette verliert dabei natürlich ihre geradlinige Gestalt und kann sogar sehr viele (darunter evtl. auch rückläufige) Formen annehmen[23a]). Die vollständige Rotation wird behindert, indem die Hydroxylgruppe 3 des einen Ringes nicht an der Hydroxylgruppe 2 des nächsten Ringes vorbeikommen kann.

Es ist schon hier zu betonen, daß wir auch bei der Diskussion des Modelles der geraden Zelluloseketten die freie Drehbarkeit am Brücken-Sauerstoff nicht außer Betracht lassen können.

7. Festlegung des sterischen Aufbaues des Kerngerüstes der Glukoseeinheit und Definition der „Ringebene".

Um die Lagen der Atomschwerpunkte festzulegen, brauchen wir ein Koordinatensystem, das möglichst bequem gewählt werden soll. Die Lage eines geeigneten Koordinatensystems ist in Fig. 8 veranschaulicht worden. Als X-Achse ist die schon in Fig. 1a mit AA^1 bezeichnete Schwereachse gewählt worden und als Ursprung der Mittelpunkt M des Ringes. Die Y-Achse steht senkrecht auf den Kanten 2—3 und O_R—5 des Ringes (O_R ist das Sauerstoffatom im Ring) und trifft diese genau in ihren Mitten. Die X-Achse hal-

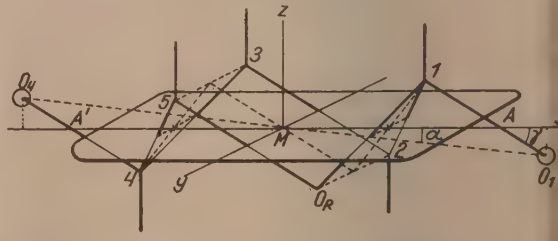


Fig. 8. Valenzgerüst der β-Glukose-Einheit. XY-Ebene = Ringebene. Wasserstofftragende Valenzen der Z-Achse parallel gerichtet.

[23]) Wie z. B. bei den optischen Isomerien der o,o′-Diphenylderivate.

[23a]) Bei dieser Untersuchung haben wir Herrn Prof. K. Freudenberg (Heidelberg) für freundlichste Unterstützung zu danken.

biert die Höhen der beiden gleichschenkeligen Dreiecke 1, 2, O_R und 4, 5, 3 und schneidet die auf die Brückensauerstoffatome O_1 und O_4 gerichteten Valenzen in den Punkten A und A^1. Die Strecken A—1 und A^1—4 haben die Länge $^1/_2\,a$, wenn a = die Länge der Kanten des Ringes (C—C-Abstand). Die nach oben und unten gerichteten wasserstofftragenden Valenzen der C-Atome 1, 2, 3, 4 und 5 laufen der Z-Achse parallel und die Wasserstoffatome haben alle den gleichen Abstand zu der XY-Ebene.

Unbestimmt ist noch die Lage der um die Bindung 5—6 rotierbaren CH_2OH-Gruppe am C-Atom 5. Für die Frage der Längenerstreckung des Moleküls kommt sie nicht in Frage. Für andere Betrachtungen haben wir in der Rechnung zunächst zwei Sonderstellungen der CH_2OH-Gruppe berücksichtigt, die wie folgt bezeichnet werden:

C_6—O_6 parallel C_4—O_4: „Normalstellung".
C_6—H_6 parallel C_4—O_4: „Wechselstellung".

Im ersten Falle ist die Entfernung zwischen O_6 und dem Brückensauerstoff O_4, im zweiten Fall die Entfernung zwischen O_6 und dem Ringsauerstoffatom O_R ein Minimum (in beiden Fällen etwa 2,5 Å). Diese Entfernung weist auf die Möglichkeit intramolekularer Wasserstoffbindungen hin.

Zunächst interessiert nun die Längenerstreckung des Moleküls in der X-Achse. Unter Berücksichtigung der im 3. Abschnitt angegebenen Fehlergrenzen der Atomabstände findet man:

Abstand . . . . . O_1—O_4 = 5,618 ± 0,038 Å
Projektion O_1—O_4 auf X-Achse = 5,600 ± 0,038 Å
Winkel . . . . . α = 4°29′39″
Winkel . . C_1C_4 zu X-Achse = 10° 1′30″
Winkel . . . . . γ = 19°28′17″

Die maximalen Abmessungen des Moleküls in der Y- bzw. Z-Richtung berechnen sich (unter Berücksichtigung der Atomwirkungssphären) wie folgt:

Maximale „Breite" in der Y-Richtung = 8,35 ± 0,04 Å.
Maximale „Dicke" in der Z-Richtung = 5,01 ± 0,03 Å.

In der Fig. 9 sind die drei Projektionen des „angekleideten" Moleküls schematisch wiedergegeben[24]).

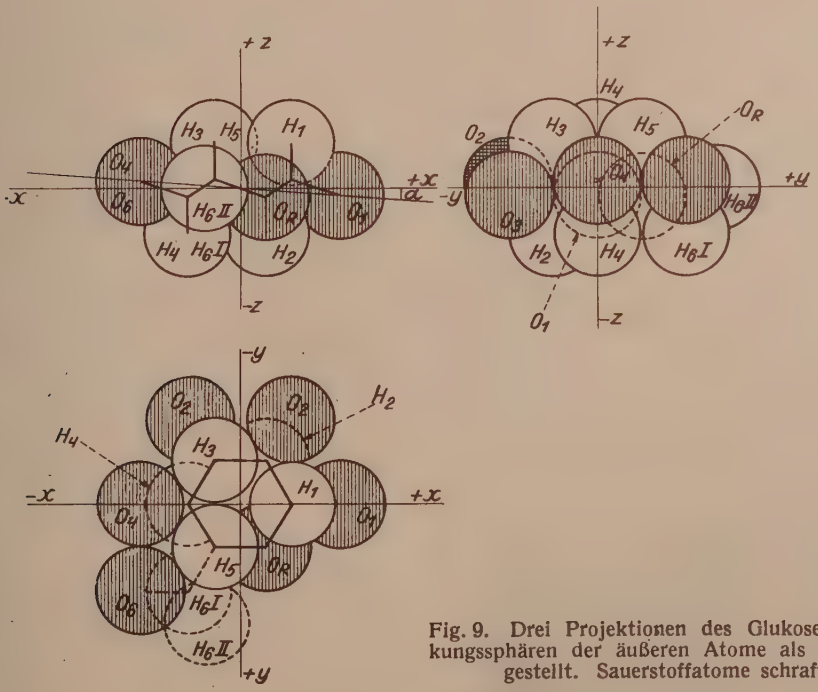


Fig. 9. Drei Projektionen des Glukoserestes. Wirkungssphären der äußeren Atome als Kugeln dargestellt. Sauerstoffatome schraffiert.

[24]) In den Fig. 9 und 15 sind die Wirkungsradien der H- und O-Atome im Vergleich zu den Dimensionen des Kerngerüstes aus zeichnerischen Gründen in etwas zu kleinem (um 7 Proz. verringertem) Maßstab dargestellt worden.

Vergleicht man die gefundenen Abmessungen mit denen der Elementarzelle unter Berücksichtigung, daß vier Glukosereste hineinpassen sollen, dann ergibt sich folgendes:

a) Die verdoppelte „Länge" (Projektion von O_1O_4 zur X-Achse) beträgt 11,2 Å, während die b-Achse der Zelle nur 10,3 Å lang ist.

b) Die verdoppelte „Dicke" beträgt 10,02 Å, während die C-Achse der Zelle nur 7,9 Å mißt.

c) Die Breite zu 8,35 Å stimmt mit der Abmessung der a-Achse der Zelle zu 8,35 Å.

Es ist aus a) gleich zu schließen, daß ein einfaches Hintereinanderstellen des Modelles der Fig. 9 nicht angängig ist, sonst wird die Periode in der Faserachse überschritten.

Zu b) ist zu berücksichtigen, daß im seitlichen Verband die Wirkungssphären der Moleküle nach dem Prinzip der Kugelpackung noch ineinander passen werden, und der Abstand zwischen den Ketten somit erheblich geringer sein kann als der maximalen Entfernung ihrer äußersten Wirkungssphäre entspricht (vgl. weiter unten).

8. Schlußfolgerungen aus der Länge der Faserperiode. Winkelung der Kette.

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß ein Hintereinanderstellen der Glukosegruppen mit parallelen Ringebenen und somit mit der X-Achse aus Fig. 8 und 9 in der Faserachse eine viel zu große Faserperiode von 11,2 Å liefern würde[24a]). Das dies nicht möglich ist, zeigt auch die Berechnung des Valenzwinkels an den Brückensauerstoffatomen 1 und 4, die dann etwa 140° ergibt. Es muß daher eine zusätzliche Winkelung angenommen werden.

Es läßt sich nun zeigen, daß weder eine Winkelung der Kette in der vertikalen XZ-Ebene, noch eine Winkelung in der horizontalen XY-Ebene zu einem vernünftigen Resultat führt. Der erste Fall ist in Fig. 10 dargestellt. Um der Faserperiode von 10,3 Å gerecht zu werden, müßte man, wie die Rechnung zeigt, den X-Achsen der einzelnen Glukosereste eine Neigung γ von $19°3' \pm 55'$ zur Faserachse erteilen. Zwar nimmt dann der Valenzwinkel am Brückensauerstoff den vernünftigen Wert von $103° \pm 2°$ an, aber wie die Fig. 10

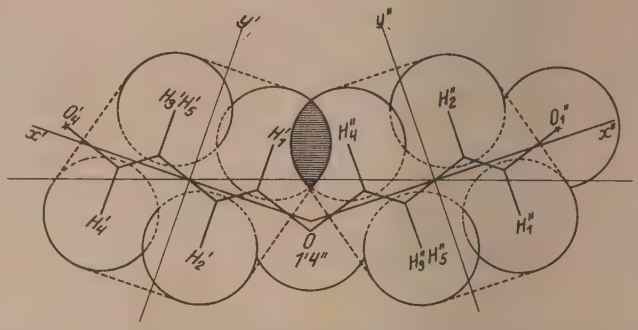


Fig. 10. Cellobioserest mit ausschließlicher vertikaler Winkelung. Diese Stellung ist wegen sterischer Behinderung zwischen den Wasserstoffatomen H_1 und H_4 auszuschließen.
(Überschneidungsgebiet schraffiert.)

zeigt, ist diese Stellung wegen sterischer Behinderung unmöglich: die Wirkungssphären der Wasserstoffatome H_1 und H_4 überschneiden sich dann nämlich in erheblichem Maße. (Erst bei einem von 1,2 Å auf 0,8 Å reduzierten Radius der Wirkungssphäre des Wasserstoffatoms würde keine sterische Behinderung mehr auftreten.)

Versucht man eine Winkelung ausschließlich in der horizontalen XY-Ebene durchzuführen, dann erreicht man die richtige Faserperiode von 10,3 Å durch eine Drehung der Molekülachsen über einen Winkel von $\pm 23°31'36''$ in die Z-Achse. Der Valenzwinkel am Brückensauerstoffatom wird dann zwangsläufig $119°38' \pm 1°20'$. Dieser Winkel ist wohl zu groß, um für die Wahrscheinlichkeit dieser Konfiguration zu sprechen.

Die am meisten wahrscheinliche Lösung ergibt sich nun, wenn man eine kombinierte vertikale und horizontale Winkelung (räumliche Winkelung) annimmt. Die Molekülachsen der Glukosereste schließen dann sowohl in ihrer horizontalen wie in ihrer vertikalen Projektion einen Winkel miteinander ein, während der Valenzwinkel am Brückensauerstoff sich auf den Wert des Tetraederwinkels $109°28'17''$ einstellen läßt. In dieser Stellung (siehe Fig. 11) ist der Winkel zwischen die Verbindungslinie der Brückensauerstoffatome O_1O_4 und ihrer Projektion PQ auf die XY-Ebene $= 10°32' \pm 1°10'$ (vertikale Winkelung). Das Atom O_1 liegt jetzt unterhalb der XY-Ebene. Der Winkel β zwischen PQ und der X-Achse beträgt $17°16' \pm 2°30'$ (horizontale Winkelung). Das Atom O_1 ist nach hinten gerückt. Der wirkliche Winkel im Raum beträgt rund 38°.

Es gibt noch eine zweite Lösung, wobei α gleichbleibt, aber das Atom O_1 nach vorn statt

[24a]) Auch unter Berücksichtigung des Fehlers, der infolge der im 4. Abschnitt besprochenen Vernachlässigung in die Rechnung eingehen kann, würde die Faserperiode viel größer bleiben als die beobachtete.

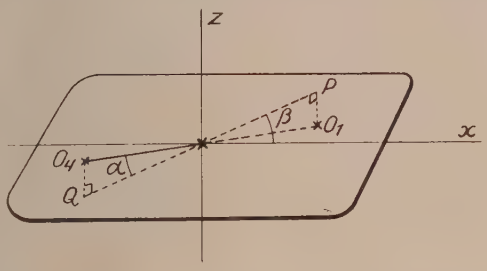


Fig. 11. Stellung der Achse des Glukoserestes in der Konfiguration mit kombinierter vertikaler und horizontaler Winkelung.

nach hinten rückt. Diese Lösung wird jedoch hinfällig, indem eine sterische Behinderung auftritt durch Anstoßen der Hydroxylgruppe 2 gegen die CH_2OH-Gruppe am C_5 des nächstliegenden Glukoserestes.

Die Fig. 12a stellt die in dieser Weise ermittelte wahrscheinlichste Konfiguration des gerade gestreckten Zellulosemoleküls mit räumlicher Winkelung nach Stuartschen Modellen, von oben gesehen, dar. Man sieht, daß der Brückensauerstoff zwischen den Resten II und III etwas nach unten und zwischen den Resten I und II bzw. III und IV etwas nach oben liegt, während auch die horizontale Winkelungskomponente klar hervortritt. Das Modell läßt auch erkennen, daß eine horizontale Winkelung im entgegengesetzten Sinne, wie in den soeben erwähnten, zu einer sterischen Behinderung führen muß.

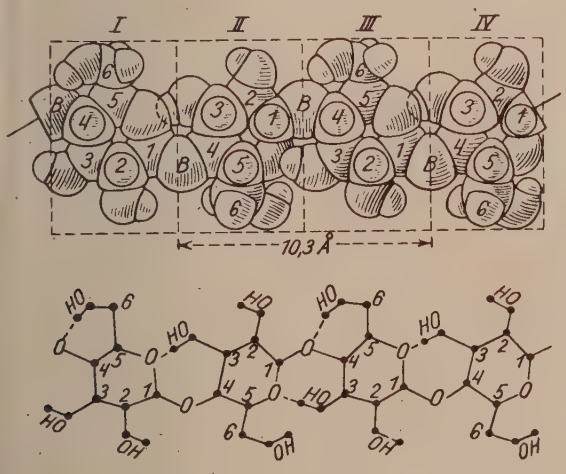


Fig. 12

a) Stuartsches Modell der Zellulosekette mit räumlicher Winkelung von oben gesehen (Sauerstoffatome schraffiert).

b) Schema des entsprechenden Kerngerüstes.

Stellt man die Zellulosekette mit Hilfe von Stuartschen Atommodellen auf einer ebenen Unterlage zusammen, dann fällt es auf, daß die dargestellte Konfiguration mit räumlicher Winkelung sich tatsächlich ganz zwanglos und gewissermaßen „von selbst" ergibt[25]). Nur die Wahl der Stellungen der CH_2OH-Gruppen steht noch frei. In der Fig. 12 sind diese abwechselnd in „Normalstellung" und in „Wechselstellung" gestellt worden. Wir kommen darauf noch gleich zurück.

Es ist darauf hinzuweisen, daß die OH-Gruppe 3 eine besondere Lage mit Bezug auf das Ringsauerstoffatom des nebenliegenden Ringes einnimmt, die zu einer innermolekularen Wasserstoffbindung Veranlassung geben könnte. Eine solche ist ebenfalls möglich zwischen der in „Normalstellung" stehenden OH-Gruppe am C-Atom 6 und der Sauerstoffbrücke (siehe Fig. 12a bei den Resten I und III). Durch diese zusätzlichen Ringsysteme könnte die gestreckte Lage der Kette eventuell noch gefestigt sein, in dem sie die Drehbarkeit um die glukosidischen Brücken hemmen.

Der Vergleich der hier aus rein stereochemischen Überlegungen abgeleiteten wahrscheinlichsten Konfiguration der Kette mit den Lagen der Atomzentren im Modell von Meyer und Misch, welches von diesen Autoren mit den Röntgendaten in Einklang gebracht worden ist, ergibt, daß die zu fordernde weitgehende Ähnlichkeit vorhanden ist. Doch zeigen sich einige unverkennbare Unterschiede. So ist z. B. in unserem Modell eine Parallellage der „Ringebenen" in den aufeinander folgenden Glukoseresten aus stereochemischen Gründen auszuschließen. Allerdings sind die Winkel zwischen den oben definierten Ringachsen und Ringebenen nicht groß ($< 20^0$). Diese Unterschiede hängen vielleicht mit der sehr hohen Gitterenergie der Zellulose zusammen, die ihrerseits wieder mit als Folge der hohen zwischenmolekularen Bindungskräfte (u. a. Wasserstoffbindungen) zu deuten ist. Eine gewisse stereochemisch unvorhersagbare Verzerrung der „Normalkonfiguration" könnte dadurch im Gitterverband eventuell hervorgerufen werden.

Hier muß noch kurz hingewiesen werden auf das Ergebnis, das man erhält bei der geradlinigen Verkettung der schon im Abschnitt 4 als mögliche Alternative erwähnten besonderen Konfiguration der Wannenform des Glukoserestes. Auch hier ist es möglich, eine Faserperiode von 10,3 Å zu erhalten mit Hilfe einer ganz bestimmten Winkelung der Kette. Der Valenzwinkel am Brückensauerstoff wird dabei 110°8′, kommt also ebenfalls

[25]) Siehe Fußnote 13 u. 23[a].

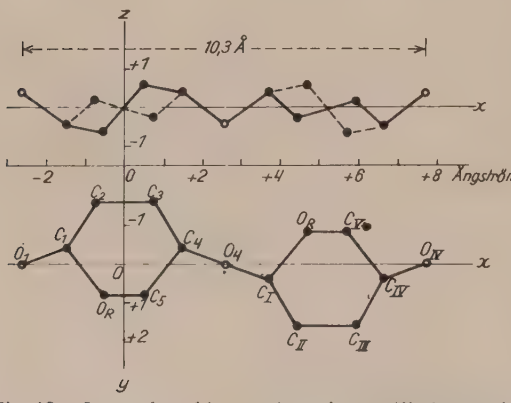


Fig. 13. Lage der Atomzentren in vertikaler und horizontaler Projektion im Falle des Kettenaufbaues mit Glukosegruppen in einer Sonderstellung der beweglichen Wannenkonfiguration.

ganz nahe an den Tetraederwinkel[26]). Die Fig. 13 gibt für diesen Fall die Lagen der Atomzentren der Ring- und Brückenatome in horizontaler und vertikaler Projektion wieder. Auch in dieser Konfiguration liegen die Ringebenen zueinander schwach gewinkelt. Da die Rechnungen in diesem Falle noch unvergleichlich umständlicher sind, wurde auf die Berechnung der Koordinaten der übrigen Atome verzichtet. Infolge der schon früher erwähnten inneren Beweglichkeit der Ringsysteme in der Wannenform ist hier auch das Arbeiten mit den Modellen erschwert.

9. Die räumliche Packung der Ketten.

Eine Untersuchung über die räumliche Zusammenlagerung mehrerer „gerader" Ketten nebeneinander, welche für die Kette in Sesselform z. T. rechnerisch, z. T. an Hand von Stuartmodellen durchgeführt wurde, hat noch zu einem auffallenden Ergebnis geführt. Deshalb soll darüber hier auch noch berichtet werden. Der Gegenstand eignet sich nicht zu einer ausführlichen Darstellung und auch eine klare zeichnerische Wiedergabe der Ergebnisse stößt auf Schwierigkeiten. Wir wollen uns daher begnügen mit einer kurz gehaltenen Beschreibung der wesentlichen Punkte. Was die Moleküldimensionen anbelangt, wurde die Kettenlänge schon im vorigen Abschnitt der Faserperiode angepaßt.

In der Richtung der *a*-Achse (der horizontalen Richtung in dem vorhin eingeführten Koordinatensystem) haben wir die Ketten mit gleichgerichteter Polarität[27]) und ohne gegenseitige Verschiebungen nebeneinander gelegt, wie es auch von früheren Autoren immer gemacht worden ist. Die Verhältnisse werden dann in erster Linie kompliziert durch die unsichere Stellung der drehbaren CH_2OH-Gruppe. Nimmt man die in Fig. 12 wiedergegebene Konfiguration mit den CH_2OH-Gruppen abwechselnd in Normal- und Wechselstellung an, dann können die Ketten nicht auf den von der Elementarzelle geforderten Abstand von 8,35 Å aneinander gebracht werden, da die O-Atome an C_6, infolge der Winkelung der Kette, etwas zu weit seitlich hervorragen und gegen das O-Atom 2 der nebenliegenden Kette stoßen[28]). Gleiches trifft zu, wenn alle CH_2OH-Gruppen in Normalstellung bzw. Wechselstellung gebracht werden.

Durch Drehen der CH_2OH-Gruppen über etwa 30° nach rechts, ausgehend von der Normalstellung, bzw. 40—45° nach links, ausgehend von der Wechselstellung, ist es dann möglich, die erforderliche Packungsdichte zu erreichen, und zwar ohne gegenseitige Verschiebung der Ketten in der Faserachse. Dazu muß allerdings außerdem der ursprünglich angenommene Wirkungsradius des O-Atomes von 1,35 Å auf 1,25 Å verringert werden. Der Abstand zwischen den Zentren des O-Atoms 6 und des O-Atoms 2 der nebenliegenden Kette wird dabei 2,5 Å und läßt daher eine OH-Bindung zu[28a]). Mit diesen Betrachtungen nähert man sich jedoch wohl schon den Grenzen der wissenschaftlich noch sinnvollen Verfeinerung solcher Betrachtungen.

Ein auffallenderes Ergebnis liefert nun die Betrachtung der vertikalen Packung der Ketten in der Richtung der *c*-Achse der Elementarzelle. Nach der Andress-Meyer-Markschen Anordnung der Ketten liegt die nächsthöhere Schicht um eine halbe Elementarperiode der *a*-Achse gegen die vorangehende verschoben (siehe das Schema in Fig. 14). Betrachtet man die Fig. 9, dann heißt das, daß die herausragenden Wasserstoffatome der einen Schicht immer gegen die OH-Gruppen der nächsten Schicht zu liegen kommen. Doch kann hier eine Störung stattfinden durch die mehr seitlich gelegenen, ebenfalls noch stark hervorragenden H-Atome am

[26]) Für die Durchrechnung dieses Modelles sind wir Herrn Dr. P. Platzek zu Dank verpflichtet.

[27]) Die Zellulosekette hat bekanntlich eine polare Achse; nach Drehung über 180° um eine zu der Kettenrichtung senkrechten Achse kann sie nicht mit sich selbst zur Deckung gebracht werden.

[28]) Die zeichnerische Darstellung in Fig. 12a ist nicht genau genug, um diese Verhältnisse wiederzugeben.

[28a]) Solche Bindungen sind auch von früheren Autoren angenommen worden.

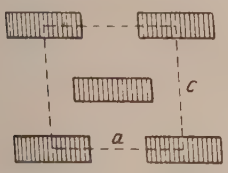


Fig. 14. Schema der Anordnung der Ketten in der Elementarzelle nach Meyer und Mark; Querschnitt senkrecht zur Faserachse.

C-Atom 6, die auf der unteren Schicht „Erhebungen" bilden, welche das „Einsinken" der unteren Ringwasserstoffatome der nächsthöheren Schicht an gewissen Stellen behindern[29]). Die genauere Betrachtung der Verhältnisse führt nun zum Ergebnis, daß die Packung in der erforderlichen Dichte ohne Störung durch die H-Atome der CH_2OH-Gruppen nur dann möglich ist, wenn die zwei folgenden Bedingungen erfüllt worden sind:

1. Die Polarität der Ketten in aufeinanderfolgenden Schichten muß wechseln.

2. Die Ketten in aufeinanderfolgenden Schichten müssen um etwa 3—4 Å in der Richtung der Faserachse gegeneinander verschoben sein.

Man findet damit also, auch mit dem etwas vom früheren abweichenden Modell, eine schöne unabhängige Bestätigung der übereinstimmenden Annahmen, zu der schon Andress, Meyer und Misch auf Grund der röntgenspektroskopischen Daten gekommen sind. Auch an den Stuartschen Modellen lassen sich diese Schlüsse bestätigen.

Eine klare zeichnerische Wiedergabe dieser Verhältnisse ist fast unmöglich, so daß wir darauf verzichten müssen. Ein approximativ richtiges Bild der Packung der Ketten zeigt Fig. 15. Die wechselnde Polarität der in vertikaler Richtung aufeinander folgenden Schichten ist in dieser Figur wiedergegeben worden, die Verschiebung in der Richtung der senkrecht zur Papierebene stehenden Faserachse konnte jedoch nicht richtig zum Ausdruck gebracht werden.

Auch die Winkelung und die richtige Stellung der CH_2OH-Gruppen sind in der Figur nicht berücksichtigt worden. In Wirklichkeit berühren sich z. B. die O_6 der einen Kette abwechselnd mit O_2 und O_3 der nebenliegenden. (Siehe auch die in Fußnote 21 zitierte Arbeit von Freudenberg.)

[29]) Es trifft dies ebenfalls noch zu in den oben erwähnten etwas gedrehten Stellungen der CH_2OH-Gruppen.

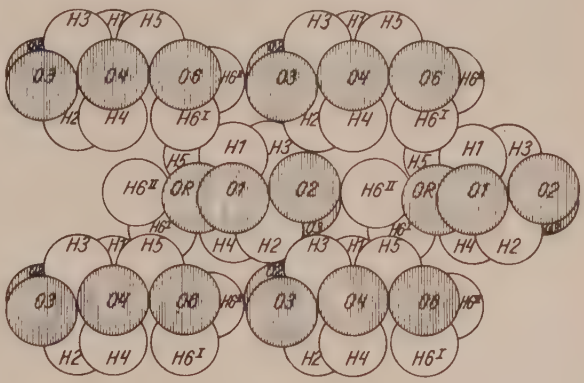


Fig. 15. Approximatives Bild der Packung der Ketten. (Aufsicht senkrecht zur Faserachse.)

10. Die innere Beweglichkeit der Kette.

Wir haben oben (6) gesehen, daß die Kette in Sesselform nach den Modellbetrachtungen, infolge einer sterisch unbehinderten Drehbarkeit um die glukosidischen Brückenbindungen über etwa 270°, aus der geraden Konfiguration herauskommen kann. Gibt man dieser Drehbarkeit freies Spiel, so kann das Molekül allerhand mehr oder weniger gebogene bzw. geknäuelte Gestalten einnehmen. Dieses Ergebnis genügt jedoch nicht zur Beurteilung der Frage, ob und inwiefern mit einer solchen inneren Beweglichkeit bei nicht gittermäßig geordneten Ketten (z. B. in einer Lösung) auch in Wirklichkeit zu rechnen ist. Man weiß ja, daß schon bei einfachen Molekülen, wie z. B. bei dem des Äthans, eine eigentliche „freie" Drehbarkeit nicht vorhanden ist, und daß gewisse Energiebeträge notwendig sind um die Rotation herbeizuführen. Beim 1,2-Dichloräthan ist nach Eucken und Schäfer[30]) sogar schon eine beträchtliche Rotationshemmung vorhanden. Im Falle der Zellulose könnten ebenfalls beträchtliche Potentialberge und Mulden zwischen den verschiedenen Stellungen vorhanden sein. Wir haben ja vorhin sogar schon auf die Möglichkeit des Vorhandenseins innermolekularer sekundärer Bindungen, welche die gerade Kettenkonfiguration stabilisieren könnten, hingewiesen (Fig. 12). Doch bleibt durchaus die Möglichkeit, daß in Lösungen (worin diese Bindungen z. B. durch anderweitige Betätigung der Sekundärvalenzen mit den Molekülen des Lösungsmittels aufgehoben sein konnten) die Ketten noch bei gewöhnlicher Temperatur genügend hohe Energiebeträge aus

[30]) A. Eucken und K. Schäfer, Naturwiss. 27, 122 (1939).

der Wärmebewegung aufnehmen könnten, um durch Rotation um die Brückenbindungen ihre Konfiguration zu verändern. Läßt man dazu noch eine Veränderung der Ringkonfiguration zu, in dem Sinne, daß ein „Umklappen" von der Sesselform in die Wannenform erfolgt, dann ist eine sogar um das Mehrfache erhöhte Biegbarkeit und Beweglichkeit der Kette zu erwarten, wie eine Betrachtung der Fig. 2 sofort ergibt. Da weder beim Zyklohexan, noch bei einer Verbindung wie Zyklohexandiol oder bei ähnlichen Sechsringderivaten eine der Sessel- und Wannenform zugrunde liegende Isomerie beobachtet werden konnte, bestehen gar keine Gründe dafür, den betreffenden Übergang als besonders energetisch behindert anzunehmen. Wir halten es daher für durchaus wahrscheinlich, daß das Zellulosemolekül an sich, außerhalb des gittermäßigen Verbandes, keineswegs als ein gestrecktes, sondern viel eher als ein ziemlich geschmeidiges und biegbares Gebilde zu betrachten ist. Auch auf ganz anderem Wege, und zwar auf Grund des deformatorischen Verhaltens regenerierter Zellulosefäden kommt man, wie der Verfasser früher gezeigt hat, zu der gleichen Vermutung[31]).

Nach dem Abschluß dieser Arbeit ist eine Arbeit von E. Jenckel[32]) erschienen, in der dieser Autor für andere Linearpolymeren die gleiche Frage untersucht hat, und ebenfalls an Hand von Stuartmodellen die Biegbarkeit der Ketten diskutiert und das Ergebnis mit den von ihm studierten auf dilatometrischem Wege ermittelten „Einfriertemperaturen" vergleicht. Er findet dann eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Sterisch behinderte Rotationen führen zu hohen Einfriertemperaturen.

Da nun die Einfriertemperatur der Zellulose und ihrer Derivate nach den bisher vorliegenden (allerdings leider noch spärlichen) Messungen, z. B. im Vergleich zu der des Polystyrols (etwa 120°), verhältnismäßig niedrig liegt (40—70°)[33]), haben wir auch darin ein Anzeichen dafür, daß man der Zellulosekette eine zunächst unerwartet große innere Beweglichkeit zuschreiben muß. Auf weitere Konsequenzen dieser Anschauung hoffen wir, in anderen Arbeiten noch zurückzukommen.

[31]) P. H. Hermans, Proc. Acad. Sci. Amsterdam **43**, 1032 (1940); Cellulosechem. **18**, 97 (1940); **19**, 117 (1941) sowie in: Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe (München-Berlin 1942), Bd. **2**, 17.

[32]) E. Jenckel, Kolloid-Z. **100**, 163 (1942).

[33]) K. Ueberreiter, Z. physik. Chem. B **40**, 197 (1941).

11. Zusammenfassung.

1. Die Konfiguration einer geraden Zellulosekette wird an Hand rein stereochemischer Überlegungen unter Zuhilfenahme bekannter Atomabstände, Valenzwinkel und Wirkungsradien der Atome rechnerisch ermittelt und diskutiert sowie die räumliche Packung parallelliegender gerader Ketten untersucht.

2. Es ergibt sich, daß die Anpassung der Längenerstreckung eines Zellobioserestes an der röntgenspektrographisch ermittelten Faserperiode eine räumlich gewinkelte Lage der Ketten erfordert, und daß die Ringe aufeinanderfolgender Glukosegruppen nicht genau parallel liegen können. Das Modell ist etwas verschieden von dem früher an Hand von den Röntgendaten abgeleiteten, doch ist der Unterschied gering.

3. Die räumliche Packung mehrerer gerader und paralleler Ketten läßt sich bloß dann mit der auf Grund der Röntgendaten erforderlichen Dichte gittermäßig geordneter Zellulose in Einklang bringen, falls die Ketten der in der Richtung der *c*-Achse aufeinander folgenden Schichten eine wechselnde Polarität aufweisen und außerdem um einen gewissen Abstand in der Richtung der Faserachse gegeneinander verschoben werden. Diese schon aus Röntgendaten gefolgerten Verhältnisse finden damit eine unabhängige Bestätigung.

4. Im Zellulosemolekül kann eine sterisch nicht behinderte Drehbarkeit um die glukosidischen Sauerstoffbrücken über etwa 270° angenommen werden. Außerdem ist eine energetisch nicht stark behinderte Möglichkeit zum Übergang der Glukopyranoseringsysteme von der starren „Sesselform" in die bewegliche „Wannenform" anzunehmen. Beide Umstände führen zu der Ansicht, daß die Kette verhältnismäßig leicht von der geraden Konfiguration in mehr oder weniger stark gewinkelte bzw. geknäuelte Formen übergehen kann. Die relativ niedrigen, von Ueberreiter ermittelten Einfriertemperaturen der Zellulose und ihrer Derivate stehen damit in Einklang, während auch das deformatorische Verhalten regenerierter Zellulose in die gleiche Richtung weist. Bei der Betrachtung nicht gittermäßig geordneter bzw. gelöster Zellulose ist weiterhin dieses Ergebnis im Auge zu behalten.

* * *

Wir danken Herrn Prof. Dr. K. Freudenberg-Heidelberg für seine Unterstützung und für das seinerzeit der Vorbereitung dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Zur Theorie der Genese von Fasern, II.

Über die Genese von Hohlfasern.

Von Wolfgang Ostwald (Leipzig).

(Eingegangen am 15. September 1942)

I. Allgemeines.

1. In der vorangehenden Arbeit wurde für das Verständnis einer Fasergenese, im besonderen einer Kondensationsgenese, im Minimum die Beantwortung folgender fünf Grundfragen verlangt:

a) Was ist der chemische oder physikalisch-chemische Vorgang, der das Material für den Faseraufbau liefert?
b) Was ist der Physikochemismus für die erforderliche Mobilisierung des Nährmaterials?
c) Was sind die chemischen oder physikalisch-chemischen Vorgänge, die den für das Wachstum erforderlichen Energiestrom liefern?
d) Welche Physikochemismen veranlassen die zur Faser gerichteten Materialtransporte (Wachstums-Vektoren)?
e) Was ist der formative Physikochemismus, der den morphologischen Charakter der Faser, Form und Größe ihres Querschnitts bestimmt, erhält oder verändert?

Am Beispiel der massiven Fasern des Haarsilbers und Haarkupfers wurde die Rolle dieser fünf Grundbedingungen einer Fasergenese diskutiert und, so weit als heute möglich, beantwortet. Im folgenden soll die Zweckmäßigkeit dieser Fragestellung zum Verständnis von Fasergenesen auch an einigen Beispielen anorganischer Hohlfasern vorgeführt werden. Statt Hohlfasern könnte man auch Membran-Fasern sagen, entsprechend der üblichen Bezeichnung für starre, in diesem Falle nur zylindrisch geformte Filme.

2. Während für die Genese von Massivfasern die Keimscheibe sich theoretisch wie experimentell als Ausgangspunkt wie als Zone aktivster physikalisch-chemischer Vorgänge erwies, ist für die Genese von Hohlfasern ein Keimring als ebenso charakteristisch anzusehen. Wie in der I. Arbeit bereits ausgeführt, entstehen totale Hohlfasern durch translatorisches Wachsen eines Keimringes von konstantem Durchmesser oder bei nur so kleiner Variation von Durchmesser und Ringstärke, daß eine Kommunikation in der Richtung der Längsachse erhalten bleibt. (Über verschiedene morphologische Faserformen als Folge solcher Variationen von Durchmesser und Ringstärke vgl. unten Abschnitt 7 und 16.) Kontrahiert sich der Keimring oder vergrößert er seine Ringstärke nach innen periodisch, so entstehen gekammerte Hohlfasern. Ein wichtiger Sonderfall ist schließlich die nur ein- und zweimalige Kontraktion bzw. Ausfüllung eines Keimringes, die zur Entstehung einer halb- oder vollkugeligen Blase führt, der Keimblase, die das erste morphologisch charakteristische Produkt des hohlfadenbildenden Vorgangs ist, und aus der sich sekundär dann die Faser entwickeln kann (Beispiele siehe weiter unten).

3. Sehr verschieden zu beantworten und zum Teil noch auffällig wenig experimentell festgelegt ist die für die Genese auch von Hohlfasern sehr wichtige Frage: Apikales, basales oder intermediäres Wachstum? Fig. 1 zeigt schematisch vier Möglichkeiten, wobei wir zunächst nur die Frage: apikal oder basal? diskutieren wollen.

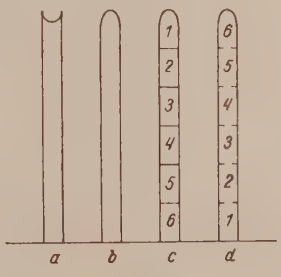


Fig. 1

Schema a veranschaulicht eine oben offene totale Hohlfaser. Solche Fasern werden z. B. nach O. Mügge[1]) von Eisenvitriol gebildet, das aus Lehmziegeln ausblüht[2]). In diesem Falle erfolgt das Wachstum apikal. Die Salzlösung steigt in der Hohlfaser kapillar nach oben und läßt am oberen Ring, der damit zum Keimring wird, durch Verdampfung des Lösungsmittels und durch Apposition die Hohlfaser wachsen. Für das basale Wachstum einer solchen Hohlfaser ist dem Verf. kein einwandfreies Beispiel bekannt.

Schema b zeigt eine geschlossene totale Hohlfaser. Das berühmteste Beispiel ist die

[1]) O. Mügge, Jb. Mineral. **58** A, 303 (1928).
[2]) Das Schrifttum über Ausblühen findet sich in der Monographie von K. Schultze, Kolloid-Beih. **44**, 1 (1936).

biogene Baumwollfaser, deren Wachstum zweifellos im basalen Teil der Faser erfolgt, obschon die Zone maximalen Wachstums vielleicht nicht im formativen Apparat selbst, sondern etwas oberhalb desselben liegt, ähnlich wie dies ja bei ganzen Pflanzenorganen, z. B. Wurzeln, bekannt ist.[3]). Auch $Al(OH)_3$-Fasern nach H. Wislicenus, unter denen sich auch geschlossene totale Hohlfasern befinden (siehe weiter unten), wachsen basal. Umgekehrt wächst die Mehrzahl geschlossener osmotischer Fasern gleicher Art apikal (siehe weiter unten). Geschlossene Hohlfäden können auch während des Wachsens zu offenen werden, wie dies z. B. bei osmotischen Eisenchlorid-Kieselsäure-Fasern geschieht, wenn sie die Flüssigkeitsoberfläche berühren, hier platzen und ihren flüssigen Inhalt auf der Oberfläche ausfließen lassen [R. E. Liesegang[4])].

Bei gekammerten Hohlfasern muß scharf unterschieden werden zwischen den zwei Fällen von geschlossener und offener Kammerstruktur, wobei unter geschlossener Struktur nicht etwa völlige Impermeabilität der trennenden Querwände, sondern nur das Auftreten von Quermembranen verstanden wird; siehe Fig. 1, Bild c und d. Im Falle geschlossener Kammerung ist bisher einwandfrei nur basales Wachstum bekannt, z. B. bei den $Al(OH)_3$-Fasern. Die älteste Kammer 1 befindet sich an der Spitze des wachsenden Fadens. Im Falle offener Kammerung ist bei osmotisch wachsenden Fasern umgekehrt apikales Wachstum die Regel. Die jüngste Kammer befindet sich an der Spitze; ein für das Wachstum notwendiger Teil des Nährmaterials muß von der Basis aus im Innern der Faser bis zur wachsenden Spitze gelangen können. Fasern mit geschlossenen Kammern können sekundär z. B. bei Alterung zu solchen mit offenen werden. Ebenso können sich primär offene Kammern sekundär z. B. durch Verstopfung schließen. Näheres siehe Abschnitt 16.

Wie schon erwähnt, wird es auch Fälle geben, bei denen die Unterscheidung zwischen basalem und apikalem Wachstum nicht scharf durchgeführt werden kann, da entweder die Zone mit dem größten Wachstumsinkrement nicht genau basal oder apikal, sondern irgendwo intermediär liegt, oder da im Laufe des Wachstums z. B. aus der Nährlösung seitlich (peripher) Material von der Fasermembran aufgenommen wird. Obschon eine solche Substanzvermehrung primär zu einer Faserverdickung führt, ist natürlich auch eine sekundäre Faserverlängerung hierbei möglich.

4. Bei der Analyse der Genese von Hohlfasern darf niemals vergessen werden, daß Hohlfasern grundsätzlich aus zwei Teilen bestehen: Membran und Inhalt. Dieser letztere Teil darf keineswegs übersehen oder weniger wichtig eingeschätzt werden, auch wenn er z. B. aus Luft bestehen sollte. In jedem Falle ist der Hohlfaser-Inhalt chemisch oder physikalisch-chemisch verschieden von der Membran. Bei starren Fasern, auf deren Genese wir uns hier beschränken, kann der Inhalt sowohl gasförmig als auch flüssig sein, wobei selbstverständlich auch die Metastasen flüssig $\rightleftarrows$ fest, wie sie etwa für lebendes Protoplasma kennzeichnend sind[5]), in verschiedenen Ausbildungsformen vorkommen können. Ein flüssiger oder flüssig-fester Inhalt kann sich beim Wachsen oder Altern der Faser zurückziehen oder eintrocknen. Die Baumwollfaser ist ein klassisches biogenes Beispiel für das Auftreten letzterer Vorgänge. Bei der Analyse des Wachstums einer Hohlfaser sind also die fünf Hauptfragen doppelt zu stellen, einmal für die Membran, das andere für den Inhalt. Bei der chemischen Verschiedenheit beider Teile können z. B. die materialbeschaffenden Vorgänge ganz verschieden sein, desgleichen die energieliefernden, worauf an Hand des Beispieles der osmotischen Fasern schon in der ersten Arbeit hingewiesen wurde[6]), und worüber weiter unten, Abschnitt 15, noch weiteres zu sagen sein wird.

II. Zur Theorie der Genese der $Al(OH)_3$-Fasern.

5. Über die Phänomenologie dieser zuerst wohl von A. Cossa[7]) beobachteten Fasern hat kürzlich H. Wislicenus, dem wir eine langjährige und eingehende Untersuchungsreihe über diese besonders interessanten anorganischen Fasern und ihre Eigenschaften speziell als Adsorbentien verdanken, in vorliegender Zeitschrift eine zusammenfassende Darstellung gegeben[8]),

[3]) Beim Wachstum der Baumwollfaser wird im Schrifttum meist nur die Frage der Einlagerung des Nährmaterials durch „Apposition" oder durch „Intussuszeption" diskutiert, die Frage, ob diese Einlagerung in summa stärker basal, intermediär oder apikal stattfindet, aber kaum berührt; vgl. z. B. die Zusammenfassung bei K. Heß, Chemie der Zellulose (Berlin 1928), 20.

[4]) R. E. Liesegang, J. prakt. Chem. **88**, 358 (1913).

[5]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **100**, 2 (1942).

[6]) Kolloid-Z. **102**, 40 (1943).

[7]) A. Cossa, Il nuovo Cimento (2) **3**, 230 (1870).

[8]) H. Wislicenus, Kolloid-Z. **100**, 66 (1942). Weiteres Schrifttum in Gmelin-Kraut, Aluminium **1**, 295ff. (1934/35) und R. Fricke-G. F. Hüttig, Hydroxyde usw. (Leipzig 1937), 98ff.

auf die hier verwiesen sei. Wir können uns daher kurz fassen und wollen nur folgende experimentelle Tatsachen ins Gedächtnis rufen:

Die Fasern wachsen mit großer Schnelligkeit, d. h. in Minuten, wenn man z. B. ein Stück Aluminiumblech, das durch kurzes Eintauchen in NaOH von seiner Oxydhaut befreit und durch weiteres Eintauchen in eine Quecksilbersalzlösung (z. B. Sublimat) „aktiviert" worden ist, in feuchte Luft bringt[9]). Das Metall erhitzt sich dabei beträchtlich. Die äußere Morphologie der Fasern ist vielleicht am deutlichsten zu erkennen aus beifolgender bekannter Zeichnung des Botanikers W. Jost (nach H. Wislicenus); vgl. Fig. 2.

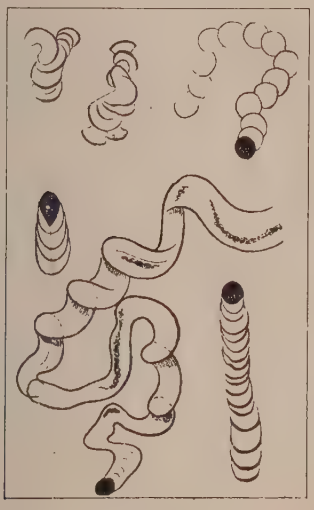


Fig. 2

Man sieht, daß es sowohl totale Hohlfasern, als auch typisch gekammerte Fasern, sowie verschiedene Zwischenzustände gibt. Nicht aus der Zeichnung zu ersehen ist das Auftreten gleichmäßig langgestreckter Fasern[10]). Die Fasern sind durch H. Ambronns Arbeiten[11]) bekanntlich zu klassischen Objekten für das Auftreten und das Studium der Wienerschen Stäbchendoppelbrechung geworden. Die röntgenoskopische Untersuchung[12]) ergab dagegen keine kristalline Struktur. Die Ordnung der Faserbestandteile beschränkt sich also auf die Ordnung größerer Bausteine.

Von besonderem Interesse ist der Physikochemismus der Aktivierung des Al durch die Behandlung mit Quecksilbersalzen. Zunächst ist sicher, daß hierbei metallisches Hg auf dem Al abgeschieden wird, da Al gegenüber Hg unzweifelhaft positiv ist, also in der Spannungsreihe speziell in Wasser (oder Wasserdampf) vor Hg steht[13]). Bei der kurzen Einwirkungszeit (wenige Minuten) kann nur eine dünne Hg-Schicht entstehen. Ja es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Hg-Film gar nicht einmal kohärent sein wird. Wahrscheinlich ist, daß hier wenigstens zunächst nur ein Appositionsdispersoid entsteht, d. h. eine disperse Abscheidung isolierter Hg-Tröpfchen oder Halbtröpfchen, wie sie auch beim Anhauchen einer Glasplatte auftreten, ein Appositionsdispersoid, wie es bei festen Teilchen von einem Kreide- oder Bleistiftstrich oder auch von einem durch kathodische Zerstäubung erzeugtem Metallfilm dargestellt wird, bei gasförmigen Teilchen von einer mit kleinsten Wasserstoffbläschen bedeckten Elektrode usw. Nicht nur die große Oberflächenspannung des Hg führt zu diesem Schlusse[14]), sondern viel zwingender noch die Tatsache, daß bei der Oxydation derartig kurz behandelten Aluminiums ausgerechnet Fasern, dagegen nicht z. B. Krusten oder sonst dreidimensional entwickelte Abscheidungsformen entstehen. Wie in der ersten Arbeit dieser Reihe dargelegt, ist für basal wachsende Fasern das Auftreten einer Keimscheibe oder eines Keimringes Voraussetzung, und man kann aus dem Auftreten von Fasern, die auf der Oberfläche von Al wachsen, mit Sicherheit schließen, daß vor ihrem Auftreten erst einmal Keimscheiben oder Keimringe da waren. Die Identifizierung dieser Keime mit den Stellen des Al, auf denen sich Hg dispers niedergeschlagen hat, ist naheliegend[15]).

Die nächstliegende Frage, ob bei dieser Hg-Abscheidung eine Amalgamierung des Al erfolgt, wird im Schrifttum verschieden beant-

[9]) Dieser schöne und demonstrative von H. Wislicenus angegebene Versuch gelingt immer; vgl. Kl. Praktikum der Kolloidchemie, 8. Auflage (Dresden 1935), 104.

[10]) Vgl. die Photographie Fig. 1 bei H. Wislicenus, loc. cit.

[11]) Vgl. H. Ambronn, Kolloid-Z. **6**, 222 (1910); **9**, 147 (1911); **18**, 90, 273 (1916); **20**, 173 (1917); Ambronn-Frey, Das Polarisationsmikroskop (Leipzig 1927); W. Krause, Kolloid-Beih. **21**, 285 (1926).

[12]) F. Rinne, Z. Kristallogr. **60**, 61 (1924); J. Böhm, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 205 (1925); G. F. Hüttig und O. Kostelitz, ibid. **187**, 5 (1930).

[13]) Siehe Gmelin-Kraut, loc. cit.

[14]) Auch Wi. Ostwald spricht von „einer flüssigen Beschaffenheit der amalgamierten Stellen" [Grundlagen der anorganischen Chemie, 3. Auflage (Dresden 1912), 597].

[15]) Die mikro- oder übermikroskopische Untersuchung eines derartig aktivierten Al-Bleches, eventuell in sulfuriertem Zustande, sollte diese Frage entscheiden können.

wortet. Die älteren Autoren sehen die Amalgamierung als selbstverständlich an, z. B. im Hinblick darauf, daß auch intensives Reiben mit festen Quecksilbersalzen und metallischem Hg ebenfalls zur Aktivierung führt[16]). H. Wislicenus[17]) sagt dagegen: „Amalgame sind wahre Lösungen oder Legierungen — —, in denen das ‚amalgamierte' Metall geradezu ‚passiviert' oder wenigstens in seiner chemischen Aktivität gehemmt wird. Selbst im Natriumamalgam reagiert das Natrium weitaus milder als das freie Natrium. Aluminium neigt durchaus nicht zur Amalgambildung." Nach Gmelin-Kraut, loc. cit. (1934/35) „amalgamiert sich Al sehr rasch, wenn die Oxydschicht mechanisch oder auch chemisch teilweise oder ganz entfernt wird, doch ist die Amalgambildung nur intermediär. In Gegenwart von Luft, Sauerstoff und insbesondere von Luftfeuchtigkeit zerfällt das Amalgam sehr rasch unter Wärmeentwicklung in das frei werdende Al, das besonders chemisch aktiv ist, was einerseits durch seine oxydfreie Oberfläche, andererseits durch das Auftreten von Lokalströmen erklärt wird usw." Nach Gmelin-Kraut (loc. cit., S. 337) bewirkt Luftfeuchtigkeit nicht nur die Oxydation, sondern „erleichtert die Amalgambildung" sogar selbst. Ebenso unentschieden ist die Frage, ob die Aktivierung mit der Bildung von Lokalströmen verknüpft ist bzw. auf sie zurückgeführt werden könnte. Während z. B. M. Centnerszwer[18]) bei der Steigerung der Lösungsgeschwindigkeit von Al in Säuren durch Hg-Salze auf das 25fache die Ausbildung von Lokalelementen für „ausgeschlossen" ansieht (eine Kette Al/H Cl/Hg ist stromlos), sind andere Forscher entgegengesetzter Meinung[19]). Angesichts der starken Erwärmung bei der Fasergenese ist hier noch von Interesse die Tatsache, daß Hg-Dampf bei gewöhnlicher Temperatur Al wegen seiner Oxydhaut nicht amalgamiert, daß aber diese Oxydhaut bei 90° C für Hg-Dampf durchlässig wird [G. Tammann und F. Arntz[20])].

Im folgenden wird für die Theorie der Genese der $Al(OH)_3$-Fasern weder von einer Amalgambildung im gewöhnlichen Sinne des Wortes, noch von dem möglichen Auftreten von Lokalströmen Gebrauch gemacht werden.

[16]) Siehe Gmelin-Kraut, loc. cit. 336.
[17]) H. Wislicenus, loc. cit. 71.
[18]) M. Centnerszwer, Z. physik. Chem. **131**, 224 (1928).
[19]) Schrifttum siehe Gmelin-Kraut, loc. cit., S. 336ff.
[20]) G. Tammann und F. Arntz, Z. anorg. allg. Chem. **192**, 52 (1930).

6. Wir haben nun die eingangs gestellten fünf Hauptfragen zu erörtern, deren Beantwortung wir als im Minimum unerläßlich für ein näheres Verständnis jeder Fasergenese ansehen.

I. Der materiallieferende Vorgang ist die chemische Reaktion $2\,Al + 6\,H_2O$ (Dampf) $= 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2$. Es sei nochmals daran erinnert, daß die $Al(OH)_3$-Faser wie jede Hohlfaser aus zwei Teilen besteht, so daß der Wasserstoff, später ersetzt durch Luft, ebenso zur Faser gehört wie das $Al(OH)_3$.

II. Was ist der das Material für den Aufbau des Fadens mobilisierende Physikochemismus? Die Beantwortung dieser Frage erfolgt vielleicht am besten an Hand beistehender schematischer Fig. 3. Unter a ist schematisch ein Hg-Halbtropfen auf Al-Blech dargestellt. Selbstverständlich kann es sich in Wirklichkeit auch um einen „Fleck" Hg (oder Hg-Amalgam), d. h. also um einen kleinen begrenzten Film handeln, ohne daß damit die folgenden Betrachtungen sich ändern. Man erkennt, wie in der Dreistasen-Grenzlinie — aber nur hier — die 3 Reagenten Hg, Al und H_2O zusammentreffen. Wenn also das Hg imstande sein sollte, wenigstens ein Al-Atom bei seiner engen Berührung aus dem Al-Kristallgitter herauszulösen, so würde das zwar keine normale, d. h. volumgemäße Amalgamierung bedeuten, wohl aber eine Mobilisierung des Al-

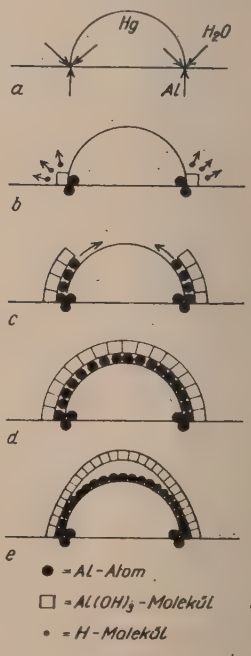


Fig. 3

Atoms. Wenn die in Abschnitt 5 wiedergegebene Feststellung, daß Luftfeuchtigkeit die „Amalgambildung fördert" zutreffen sollte, so wäre auch noch aus diesem Grunde ein Al-Atom in der Grenzlinie bevorzugt, sich vom Hg aus seinem Gitterverband herauslösen zu lassen. Ein solches Al-Atom könnte nun, wie Schema b andeutet, sofort in ein $Al(OH)_3$-Molekül verwandelt werden. Es könnte aber auch auf der Quecksilberoberfläche weiter wandern in Volmerscher Bewegung, wie Schema c in Fig. 3 andeutet. Der Verfasser hat den Eindruck, als wenn die Volmersche Bewegung im Schrifttum schon gelegentlich allzu willkürlich zur Erklärung von Erscheinungen herangezogen worden ist, die man im Augenblick noch nicht verstehen kann. Im vorliegenden Falle haben wir aber besondere Berechtigung, an eine solche Volmersche Wanderung zu denken. Bekanntlich hat M. Volmer[21]) gerade an Hg-Oberflächen einerseits die Erscheinung der abnorm schnellen Oberflächenauflösung gezeigt — Benzophenon breitet sich auf Quecksilber aus, und zwar ca. 18000mal schneller als es verdampft, obgleich es keine nachweisbare volumgemäße Löslichkeit in Hg besitzt, — sondern auch nachgewiesen, daß Moleküle eines Benzophenonkristalles, die weit von der Berührungslinie Benzophenon/Hg/Dampf entfernt sind, mit großer Geschwindigkeit auf eine Quecksilberoberfläche nachgezogen werden. Die Ursache der für das Zustandekommen einer für die Fasergenese unentbehrlichen Mobiliersung des Nährmaterials, hier der Al-Atome, sieht der Verfasser also in der oberflächlichen Auflösung des Al in der Dreistasen-Grenzlinie $Hg/Al/H_2O$(Dampf), und weiterhin in der Volmerschen Beweglichkeit der Al-Atome besonders in Hg-Oberflächen[22]). Im Gegensatz zu den bisherigen „Amalgam-Theorien" könnte man diese Auffassung höchstens als eine Theorie der Oberflächenamalgamierung bezeichnen, wobei im Unterschied zu der volumgemäßen Amalgamierung die Al-Atome nicht allseitig von Hg-Atomen umgeben und dadurch „passiviert" werden (H. Wislicenus), sondern bei denen umgekehrt durch die Ausbreitung aus dem Gitter gelöster Al-Atome zu einem monoatomaren, höchst beweglichen Film die Reaktionsfähigkeit der Al-Atome gegenüber Wasserdampf extrem gesteigert wird. Bekanntlich bezeichnet man im Schrifttum derartige kinetische Adsorptionsfilme auch als „gasförmig" (J. Langmuir u. a.), um die große zweidimensionale Beweglichkeit ihrer Elemente hervorzuheben. „Gasförmige" Al-Atome werden aber zweifellos reaktionsfähiger sein als Al-Atome im Verband des Kristallgitters.

III. Die energieliefernden Vorgänge für die $Al(OH)_3$-Fasergenese sind mehrfacher Art: Im Vordergrund steht natürlich die chemische Grundreaktion, bei der aber keineswegs nur die ständige Produktion von $Al(OH)_3$, sondern ganz genau so wichtig auch die ständige Entwicklung von H_2 ist. Dieses in großer Menge und, wegen der starken Temperaturerhöhung bei der Reaktion, auch unter großem Druck entstehende Gas ist mit seinem rein mechanischen Gasdruck wesentlich an der Entstehung der Hohlfaser beteiligt, wie weiter unten noch ausgeführt werden wird. Hinzu kommen aber noch die Energiequellen, welche für die Volmersche Oberflächen-Auflösung verantwortlich sind, d. h. die Kräfte, welche zunächst einmal aus einem Benzophenon- oder Al-Kristall einzelne Moleküle oder Atome herauslösen und dann diese Teilchen innerhalb der Adsorptionsschicht in Bewegung halten. Betrachten wir letzteren Vorgang als eine zweidimensionale Brownsche Bewegung, so fällt die Frage nach einer Energiequelle für den zweiten Teil der Erscheinung bekanntlich fort. Übrig bleibt indessen die Frage nach der Natur der Kräfte, die das Loslösen der Al-Atome aus dem Kristallgitter besorgen, was ja die Voraussetzung für das Auftreten der Volmerschen Bewegung ist. Über die Natur dieser Kräfte vermag man heute noch nicht viel auszusagen[23]).

Ein gutes Licht auf die Frage nach der Art der energieliefernden Kräfte pflegt die Beantwortung der anderen Frage zu werfen, aus welchen Gründen eine Fasergenese einmal aufhört. Bekanntlich hört das $Al(OH)_3$-wachstum auf, lange bevor alles Al verbraucht ist. Durch nochmaliges Aktivieren mit Hg-Salzlösung läßt sich ein weiterer Teil des Al in Fasern verwandeln usw. Es geht hieraus hervor, daß das Hg bei der Fasergenese „verbraucht" oder sonstwie „passiviert" wird. Daß Hg leicht von $Al(OH)_3$ aufgenommen

[21]) M. Volmer und Mahnert, Z. physik. Chem. **115**, 239 (1925); M. Volmer und Adhikari, Z. Physik **35**, 170, 722 (1925). — Auch Hg-Atome selbst wandern nach M. Volmer und Estermann (Z. Physik **7**, 13, 1921) auf Hg-Kristallen vorzugsweise an die Ränder eines zweidimensionalen Keimes, so daß blättchenförmige Hg-Kristalle entstehen.

[22]) Ob die exzeptionelle Wirksamkeit des Hg in bezug auf diese Erscheinungen mit seiner abnorm großen Oberflächenspannung zusammenhängt, wäre noch zu untersuchen.

[23]) Daß solche Kräfte wirklich existieren und nicht etwa hier ad hoc postuliert werden, zeigen die Versuche von Volmer, Marcelin u. a. über Oberflächenlöslichkeit über jeden Zweifel. Daß der großen Oberflächenspannung des Hg (~500 dyn/cm) bei diesen Wirkungen eine entscheidende Rolle zukommt, liegt ebenfalls nahe.

und außerordentlich festgehalten wird, haben F. L. Hahn und E. Thieler[24]) gezeigt, und es erscheint durchaus möglich, daß auch die nach H. Wislicenus wachsenden Fasern kleine Mengen Hg enthalten[25]), d. h. beim Wachsen mitreißen. Hierdurch würden natürlich die Hg-Keimscheiben während des Wachsens allmählich abgetragen werden, so daß der Vorgang wegen Ausfallens dieses mobilisierenden Physikochemismus und der nur durch ihn möglichen Volmerschen Bewegung aufhören würde.

7. Von besonderem Interesse ist die Beantwortung der zwei „morphogenetischen" Fragen IV und V: Welche Materialbewegungen erfolgen und welches sind die Vektoren, die sie dirigieren; wie ist der formative Physikochemismus beschaffen?

IV. Die Bewegungen zur Heranschaffung, Konzentrierung und Kondensation des Nährmaterials sind zunächst alle zentriert auf den Keimring, d. h. auf die Dreistasen-Grenzlinie. In dieser Linie, die man sich physikalisch als einen Ring mit dem Querschnitt eines dreiseitigen Prismas vorstellen kann, treffen sich mindestens zwei Materialströme, einerseits der Strom der allseitig auf die Linie auftreffenden Wasserdampfmoleküle, andererseits der Strom der in Volmerscher Bewegung befindlichen Al-Atome, die sich zunächst aus der Nachbarschaft des Keimringes, vielleicht auch von der Basis der Keimscheibe (des Hg-Tropfens) her im Keimring sammeln werden, um von hier aus sich auf der Hg-Oberfläche auszubreiten. Dies sind die Bewegungen des Nährmaterials. Ihre Vektoren sind im Falle der H_2O-Moleküle das Prinzip der gleichmäßigen Verteilung eines dispersen Systems in kinetisch-statistischem Zustande, dessen Gleichmäßigkeit durch ständiges Wegfangen von H_2O-Molekülen im Keimring ständig gestört wird; im Falle der Al-Atome auf der Hg-Oberfläche dasselbe Prinzip, angewandt auf den zweidimensionalen Fall der Volmerschen Bewegung. Es sind dies die „Ernährungs-Vektoren" (siehe Abhandlung I, Abschnitt 4), Vektoren also von der Art eines Diffusionsfeldes.

Wie Fig. 3, Schema d und e aber bereits andeutet, entsteht sehr bald ein zweites charakteristisches Stadium bei dieser Fasergenese, nämlich eine Keimblase, also eine geschlossene Membran von $Al(OH)_3$, wie gleich noch näher erörtert werden wird. Erst aus dieser Keimblase heraus bildet sich, d. h. wächst die Hohlfaser. Hierzu ist der nach außen gerichtete Druck des sich ständig entwickelnden H_2 erforderlich, der also hier den Wachstumsvektor im engeren Sinne darstellt.

V. Um die Wirkungsweise des formativen Physikochemismus kennenzulernen, betrachten wir nochmals Fig. 3 sowie die untenstehende Fig. 4. Schema d in Fig. 3 zeigt die Entstehung einer halbkugelförmigen abgeschlossenen Membran. „Die mikroskopische Beobachtung der Faserbildung — zeigt die Entstehung der Membran als geschlossene kugelige bzw. ovale Zellen" —, sagt H. Wislicenus, loc. cit. S. 69. „Geschlossen" bedeutet hier nicht etwa Undurchlässigkeit z. B. gegenüber H_2, wohl aber einen gewissen Widerstand gegenüber der Permeation von H_2, der zunehmen wird mit wachsender Dicke der Membran und zunehmender Verfestigung derselben beim Altern, z. B. durch Verdampfen überschüssigen Wassers. Es wird ein Zeitpunkt auftreten, bei dem die Geschwindigkeit der Gasentwicklung größer sein wird als die Permeationsgeschwindigkeit durch die erstarrte Membran. Dann erfolgt ein Abheben der Membran, wie dies Schema e in Fig. 3 andeutet, also die Entstehung einer Keimblase.

Aus dieser Keimblase können sich nun je nach den Versuchsbedingungen totale Hohlfasern oder gekammerte Hohlfasern bilden. Beide Typen treten auf, wie die Typensammlung auf der Jostschen Zeichnung Fig. 2 zeigt. Für

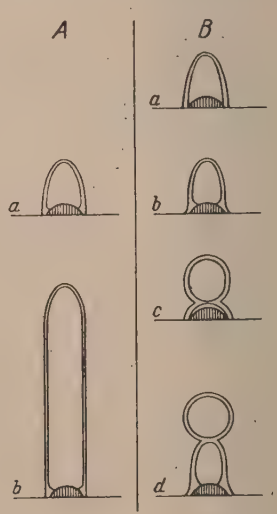


Fig. 4

[24]) F. L. Hahn und E. Thieler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 677 (1924).

[25]) Dies ist nach freundlicher privater Mitteilung von Prof. Wislicenus auch der Fall, so daß für besondere Fälle eine Reinigung der $Al(OH)_3$-Fasern von $HgCl_2$ und Hg erfolgen muß.

die Entstehung der totalen Hohlfasern, mit anderen Worten schlauchartiger Fasern, gibt Fig. 4A ein Schema. Hier findet die Oxydation des Al so schnell statt, daß praktisch alle Al-Atome, welche in den Keimring, d. h. in die Dreistasen-Grenzlinie, geraten, hier an Ort und Stelle oxydiert werden, ohne erst die Volmersche Wanderung auf die Hg-Oberfläche antreten zu können. Die Blase vergrößert sich an ihrer Basis kontinuierlich, indessen nicht kugelförmig, sondern aus wenigstens zwei Gründen vorzugsweise nur in einer Richtung. Der erste Wachstumsvektor ist natürlich der Auftrieb des sich innerhalb der Blase entwickelnden heißen Wasserstoffs. Die Mehrzahl der Fasern wächst bekanntlich nach oben; bei der präparativen Herstellung der Al-Fasern aus aktiviertem Aluminiumgrieß entsteht ein „Rasen". Aber noch ein zweiter Wachstumsvektor tritt auf, nämlich die Abnahme der Plastizität der Membran mit dem Alter, d. h. geometrisch mit dem Abstand der Blasenmembran vom Keimring. Daß die $Al(OH)_3$-Membran im Augenblick ihrer Entstehung noch plastisch ist im strikten Gegensatz zu der gealterten Membran von großer Zerbrechlichkeit, zeigen die mannigfaltigen „Kapillarformen", wie sie Jost abgebildet hat (Fig. 2). Diese abgerundeten, z. T. fast kugeligen Blasen und „weichen" Verwerfungen sind nur bei einem im ersten Stadium plastischen Wandmaterial möglich. Bekanntlich hat auch H. Wislicenus (loc. cit. 1904, 1905) darauf aufmerksam gemacht, daß bei zu großem Wassergehalt der Luft geradezu schleimige Membranen entstehen. Andererseits besteht kein Zweifel darüber, daß diese Plastizität sehr schnell mit der Zeit abnimmt[26]), und zwar primär wohl durch Wasserverdampfung bei der hohen Reaktionstemperatur, sekundär durch die Ordnungsvorgänge, welche in einem eintrocknenden, alternden Gel auftreten und zu der Formdoppelbrechung der Fasern führen. Wenige Minuten alte Fasern sind bereits spröde. Die apikale Hälfte einer z. B. eiförmigen Blase wird also bereits formbeständig sein, während die untere Hälfte der Membran um so plastischer sein wird, je näher sie dem Keimring ist. Das bedeutet aber die Unmöglichkeit, die apikale Faserhälfte etwa zu einer Kugel durch den Gasdruck weiter zu deformieren. Die erstarrte apikale Hälfte wird vielmehr von der an der Basis wachsenden Zone der Faser passiv weiter geschoben, wobei sich der erstarrte Teil des Faserschlauches automatisch mit dem Wachstum verlängert.

Als Ernährungsvektoren haben wir also Konzentrationsfelder nach Art von Diffusionsfeldern, als Wachstumsvektoren Gasdruck und polare Verfestigung des wachsenden Schlauches mit dem Alter und dem Abstand von der basalen Zone größten Wachstums. Alles sind autonome Vektoren.

Die lange schlauchförmige Faser, die in der Mitte der Jostschen Zeichnung liegt, zeigt übrigens noch eine andere hübsche morphologische Einzelheit, nämlich eine Abnahme des Fadenquerschnittes am basalen, also jüngsten Ende. Diese Querschnittsabnahme ist offenbar die Folge einer Verkleinerung der Hg-Keimscheibe durch Verbrauch entweder infolge Mitreißens von Hg durch die wachsende Faser, oder aber durch allmähliche Verdampfung des Hg bei der hohen Reaktionstemperatur. Diese Querschnittsabnahme ist darum besonders interessant, weil sie genau das Gegenteil ist von der beim Haarsilber regelmäßig zu beobachtenden Querschnittszunahme am basalen, jüngsten Ende (siehe Abhandlung I, Abschnitt 8), beim Haarsilber die Folge einer allmählichen Verbreiterung der Keimscheibe durch periphere Apposition weiteren Metalls.

Ist die apikale Hälfte der $Al(OH)_3$-Faser einmal erstarrt, so bedarf es nicht mehr eines geschlossenen Hohlraumes zum Wachstum. Auch bei geöffneter Spitze würde der Faden (wie aus einer erhitzten Schlauchpresse) weiter wachsen können, wobei der erstarrte Teil des Schlauches nach Art eines Schornsteines für das unter Druck entweichende Gas wirken könnte.

Reihe B in Fig. 4 gibt nun ein Schema für die wahrscheinliche Art der Entstehung gekammerter $Al(OH)_3$-Fasern. Wir gehen wieder aus von einer etwa halbkugeligen Keimblase. Verläuft nun die Oxydation der im Keimring mobilisierten bzw. aktivierten Al-Atome langsam, so wird ein Teil dieser Atome Zeit und Gelegenheit haben, unterhalb des ersten $Al(OH)_3$-Ringes mit Volmerscher Bewegung auf die Hg-Oberfläche zu wandern, so wie dies schon in Fig. 3, Schema c, angedeutet worden ist. Es findet, wie Fig. 4 Schema b zeigen soll, erst eine Verdickung der Membran in dem Winkelraum statt, der zwischen der Blasenwand und dem Hg-Halbtropfen auftritt. Dieser Winkelraum wächst zu; der Keimring füllt sich aus zu einer Querwand; Schema c. Nachdem eine solche Querwand hergestellt ist, wird sie, wie schon bei der Bildung der Keimblase beschrieben, von den unter ihr sich neu angesammelten Al-Atomen bzw. von der H_2-Entwicklung dieser Atome wie-

[26]) Ein gleichartiges Verhalten ist auch bei den Silberfasern wahrscheinlich, vgl. Abhandlung I, Abschnitt 8, vor allem aber typisch für osmotische Fasern, wie weiter unten gezeigt werden wird.

der abgehoben, und es entsteht eine zweite Kammer, Schema c und d. Ist noch Plastizität vorhanden, so kann der Gasdruck die Halbkugelform der ersten Kammer noch in eine annähernde Vollkugelform aufblasen, und es entstehen perlschnurartige Fasern, wie sie in der Jostschen Zeichnung rechts oben zu sehen sind. (Man beachte dabei, daß das Schema d den Querschnitt einer solchen Perlschnurfaser skizzieren soll.)

Die Sorgfalt des morphologisch geschulten Botanikers bringt in der Zeichnung von Jost (Fig. 2) noch eine weitere, anscheinend höchst triviale Einzelheit zum Ausdruck. Die Zeichnung stellt Fasergenesen aus einzelnen Al-Körnern dar. Man beachte, daß die jüngste, basale Kammer niemals das ganze Korn umschließt, sondern daß die neugebildete Membran stets in einem deutlichen Winkel die Peripherie des Kornes berührt. Dies ist eine für vorliegende Theorie sehr wichtige Beobachtung. Sie besagt erstens, daß nur partiell mit Hg bedeckte Körner Fasern liefern, und weiterhin, daß auch bei diesen Körnern die der Theorie zugrunde liegende Dreistasen-Grenzlinie auftritt. Nicht das ganze Korn wird also von einer Membran umschlossen, sondern es entsteht auf jedem Korn nur eine halbkugelförmige Keim-Blase, so wie die Theorie es fordert.

Die Anzahl und die Größe der Kammern oder auch die Anzahl der entstehenden Querwände hängt ab von dem Verhältnis mehrerer Geschwindigkeiten, entsprechend dem verbreitetsten Prinzip für das Auftreten periodischer Erscheinungen. Je mehr und je schneller H_2 entwickelt wird, um so weniger leicht werden sich Querwände ausbilden, deren Bildung durch einen heftigen Gasstrom offenbar gestört werden muß. Auf der anderen Seite wird schnellere Gasentwicklung ja auch von schnellerer $Al(OH)_3$-Bildung begleitet. Je schneller das $Al(OH)_3$ entsteht, um so längere Zeit steht dem wachsenden Faden plastisches wasserhaltiges Baumaterial zur Verfügung, und um so länger dauert es, bis durch Verdickung der $Al(OH)_3$-Membran die Permeation des H_2 wesentlich behindert wird. Eine Querwand wird sich dann entwickeln, wenn pro Zeiteinheit soviel $Al(OH)_3$ auf der Hg-Oberfläche entsteht, daß es Zeit genug hat zu erstarren und damit der Permeation des H_2 ein so großes Hindernis entgegenzusetzen, daß der H_2-Strom die neugebildete Membran im ganzen abhebt. Es sind also mindestens drei Geschwindigkeiten: die der $Al(OH)_3$-Bildung, die der H_2-Entwicklung und die der Alterung des Geles (gemessen durch die Zunahme des Permeationswiderstandes gegenüber H_2), die bei der Kammerbildung interferieren. Wahrscheinlich werden diese drei Vorgänge auch ganz verschiedene Temperaturkoeffizienten haben, so daß sich Voraussagen über den Temperatureinfluß auf die Kammerung ohne weitere experimentelle Daten nicht machen lassen. Höchstens die Existenz eines Temperaturoptimums für maximale Kammerung kann man vermuten.

Mit größerer Sicherheit kann man extrapolieren darauf, daß die Entstehung von totalen Hohlfasern an ein in summa schnelleres Faserwachstum, die Entstehung von gekammerten Fasern an ein langsameres Faserwachstum geknüpft sein wird. Es ist dem Verfasser unbekannt, ob die experimentellen Tatsachen diesem Schluß entsprechen.

Die Entstehung von $Al(OH)_3$-Fasern aus aktiviertem Al ist in jeder Beziehung eine Kondensations-Genese, da alle Nährmaterialien molekular- oder atomdispers angeliefert werden.

8. Aus Hg-aktiviertem Aluminium wachsen nicht nur Fasern, sondern unter anderen Versuchsbedingungen auch Schuppen und Körner[27]), also kompakte Formen, die aber ebenfalls aus Gelen ohne röntgenoskopische Kristallstruktur bestehen. Diese beiden vom Standpunkt der Fasergenese „pathologischen" Wachstumsformen von $Al(OH)_3$ entstehen nicht durch Oxydation in der Luft mit Wasserdampf, sondern in wässeriger Lösung von Fremdsalzen. Es entstehen Schuppen z. B. unter konzentrierter kalter $Ba(NO_3)_2$-Lösung, Körner unter ammoniakalischer NH_4NO_3-Lösung. Man erkennt hieraus die Besonderheit der Bedingungen, wie sie auf einer Hg-aktivierten Al-Oberfläche gegenüber Wasserdampf gegeben sind. Immerhin spricht das Entstehen von Schuppen und Körnern, also von grobdispersen, aber nicht kristallinen $Al(OH)_3$-Formen, für die Richtigkeit der Annahme, daß auch das Hg sich hier grobdispers auf dem Al abscheidet. Eine Schuppe, also ein zweidimensional entwickelter Körper, läßt sich als eine stark verdickte Membran deuten, die sich ebenfalls von der Dreistasen-Grenzlinie eines Hg-Fleckes aus mit Hilfe von Volmerscher Bewegung auf diesem Fleck gebildet hat, wobei der Wasserstoff seitlich bzw. peripher entweicht, statt von der Membran eingefangen zu werden. Für den Versuch einer morphogenetischen Deutung der $Al(OH)_3$-Körner müßten allerdings erst nähere, z. B. mikroskopische Beobachtungen, angestellt werden; desgleichen ist die Rolle der Fremdsalze morphogenetisch noch völlig ungeklärt.

[27]) Gmelin-Kraut, loc. cit. 100ff.; Fricke-Hüttig, loc. cit. 98.

III. Zur Theorie der Genese der osmotischen Fasern.

A. Allgemeines und Phänomenologisches.

9. Das Schrifttum über osmotische Fasern findet sich zerstreut in einem Bereich, der sich etwa zwischen den Annalen der Physik und den theosophischen Schriften des weiland Rudolf Steiner erstreckt. Aber nicht nur wegen dieser großen Streuung ist das Studium des Schrifttums über osmotische Fasern eine schwierige Angelegenheit. Selten ist die berechtigte Freude des exakten Naturforschers an einer schönen und wichtigen Erscheinung so oft und so nachhaltig verdorben worden als durch die bekannten pseudowissenschaftlichen Spielereien mit den durchaus realen Phänomenen der osmotischen Vegetationen, die sich gegen ihren Mißbrauch nicht selber wehren konnten. Natürlich gibt es auch völlig einwandfreie wissenschaftliche Arbeiten über osmotische Fasern, obschon es z. B. ein überdurchschnittliches Maß von Geduld und Selbstüberwindung erfordert, die etwa 700 Druckseiten z. T. tagebuchartiger Notizen, die G. Quincke über Niederschlagsmembranen usw. veröffentlicht hat, durchzuarbeiten und gedanklich einzudampfen. Indessen ist Ungeduld eine verhältnismäßig harmlose Reaktion gegenüber derjenigen, die ausgelöst wird, wenn man einen anderen Physiker wie St. Leduc z. T. durchaus richtige Gedanken über eine synthetische Biophysik (als gleichgeordnet einer synthetischen Biochemie) dadurch entwerten sieht, daß dieser Autor z. B. „wassertierartige Wesen“ mit „Wimpern“ und „Flossen“ auf osmotischem Wege „erzeugt“ und den Leser dann auffordert, sich mit ihm über ihre „Ähnlichkeit“ mit den biologischen Vorbildern zu freuen.

Damit das Studium dieser Erscheinungen wieder wissenschaftlich rehabilitiert wird, erscheint dem Verfasser eine Drehung der bisher vielfach eingeschlagenen Forschungsrichtung um etwa 180° empfehlenswert. Statt die Mannigfaltigkeit der Wachstumsformen noch weiter zu vermehren, die bei Niederschlagsreaktionen gekoppelt mit osmotischen Vorgängen bei Änderungen der zahlreichen hier wirksamen Variablen so überaus leicht variieren, statt einer Erweiterung also der schon heute überreichen qualitativen Phänomenologie dieses Gebietes, sollte endlich einmal ein quantitatives Studium der einfachsten Fälle begonnen werden. Statt zu fragen, auf welche Weise kann ich eine Silikatvegetation noch bunter machen und noch abenteuerlicher gestalten, sollte jetzt gefragt werden: Was sind die Bedingungen für eine möglichst quantitative Reproduzierbarkeit der einfachsten Wachstumsformen? Selbst ein so gewissenhafter Forscher wie L. Rhumbler beklagt sich gelegentlich über die schlechte Reproduzierbarkeit hierher gehöriger Wachstumsformen und gibt an, daß gewisse Versuche zwar in Göttingen, nicht aber in Hannover-Minden gelangen. Kann man also eine osmotische Hohlfaser genau so gut reproduzieren wie die Einkristalle für Glühfäden oder wie künstliche Massivfasern? Die Baumwollfaser ist nicht nur als Einzelfaser interessant, sondern auch darum, weil sie von der Natur in ungeheurer Zahl gleichartig produziert und reproduziert wird. Was sind die Funktionen zwischen Wachstumsgeschwindigkeit, Konzentration der beteiligten Komponenten und der Temperatur? Wie vermeidet man Unregelmäßigkeiten, wie etwa „Seitenäste“, Runzelungen, Krümmungen, Schraubungen, und wie stellt man möglichst glatte normale Hohlfasern her? Verläuft die Wachstumsgeschwindigkeit autokatakinetisch, d. h. entsprechend einer S-Kurve? Auf welche Weise entstehen definiert und reproduzierbar Kammerfasern statt totaler Hohlfasern? Von welchen Faktoren hängt Anzahl und Größe der Kammern ab? Auf welche Weise kann man reproduzierbar und kontrollierbar schraubenförmig gewundene Fasern herstellen? Welche chemischen Reaktionspartner geben die einfachsten, nicht die bizarrsten Formen? Hängt die verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit der Fasern mit der verschiedenen Auflösungsgeschwindigkeit der festen Salze zusammen, die als Keimkörner angewandt werden? Äußert sich der verschiedene Hydrolysengrad verschiedener Metallsalze bei Form und Wachstumsgeschwindigkeit der Silikatfasern? Bestehen vielleicht Möglichkeiten für eine kontinuierliche Erzeugung praktisch unbegrenzt langer Hohlfäden, so daß man vielleicht auch auf diesem Wege zu neuartigen technischen Hohlfasern gelangen könnte? Dies sind nur einige von vielen Fragen, deren Bearbeitung vielleicht nicht so romantisch ist wie die Erzeugung von osmotischen Pilzen, Farnkräutern, Geweihen, Schwämmen, Muscheln usw., deren Beantwortung aber nützlichere Ausblicke eröffnet, und deren Beantwortung auch für das Verständnis der genannten komplizierteren Morphogenesen eine sicherere Grundlage ergeben würde als bisher.

Zur Geschichte der osmotischen Fasern speziell der Silikatvegetationen sei bemerkt, daß im Laufe der Zeit anscheinend immer frühere Autoren gefunden werden, die hierher gehörige Erscheinungen beschrieben haben. Augenblicklich

scheint die historische Reihenfolge die folgende zu sein: Joh. Heinrich Pott 1746 („metallische Vegetationen")[28], Gergens 1858 (Eisenvitriol im Wasserglas)[29], Rudolf Böttger 1865[30], M. Traube 1866[31], D. Monnier und Karl Voigt 1882[32] usw. Von wichtigen neueren Arbeiten sind zu nennen besonders die von G. Quincke[33], R. E. Liesegang[34], M. Seddig[35], Lüppo-Cramer[36], P. Uhlenhuth und Xylander[37], A. Ackermann[38]. Drei wissenschaftlich einwandfreie Zusammenfassungen mit reichen Schrifttumsnachweisen gab insbesondere L. Rhumbler[39], ferner auch K. Schultze[40], obschon das Hauptthema der letzteren Monographie das Gebiet der osmotischen Fasern nur schneidet. Reich bebilderte Zusammenfassungen, bei deren Lektüre aber scharf zwischen Experiment und Spekulation unterschieden werden muß, gab St. Leduc[41]. Mit diesen Angaben ist das Schrifttum noch nicht erschöpft; doch dürfte damit die Mehrzahl von Arbeiten, die strengeren wissenschaftlichen Ansprüchen genügen, aufgezählt worden sein.

10. Allgemein kennzeichnend für osmotische Fasern ist, daß ihre Genese an ein flüssiges, im Grenzfalle an ein dampfgesättigtes Medium geknüpft ist. Im Gegensatz zu der „trockenen" Genese vieler Massivfasern entstehen osmotische Fasern nicht nur innerhalb flüssiger Systeme, sondern auch der Faserinhalt ist während des Wachsens unbedingt flüssig, oder aber flüssig → fest. Insbesondere Leduc beschreibt mehrfach Fälle, bei denen der Faserinhalt gallertartig („protoplasmatisch") war und gibt auch Photographien, z. B. bei Ca-Phosphat-Vegetationen, die beim Öffnen diesen gelatinierten Inhalt zeigen (vgl. Leben I, S. 178, Fig. 53). In vielen anderen Fällen ist aber der Faserinhalt so flüssig, daß er unter dem Mikroskop Brownsche Bewegung suspendierter Teilchen zeigt. Desgleichen lassen sich bei durchsichtigen Fasern Zirkulationen verschiedener Art beobachten (Quincke, Liesegang), auf die weiter unten zurückzukommen sein wird.

Soweit bekannt, erfolgt das Längenwachstum osmotischer Fasern in summa apikal.

11. Experimentell kann man osmotische Fasern nach folgenden Methoden erzeugen:

a) Keimkorn- und Keimtropfen-Methode. Die eine Komponente des membranogenen Reaktionsgemisches wird in fester Form auf den Boden eines Gefäßes gebracht, das die andere Komponente in Form einer Lösung enthält. Stehen keine größeren Kristalle der festen Komponente zur Verfügung, so kann man feinteiliges Keimmaterial durch Abbinden mit etwas Gips in die gewünschte Beschaffenheit bringen. Zur Erhöhung des osmotischen Druckes kann Zucker, Harnstoff usw. dem Keimkorn zugesetzt werden. [Durch Zusammenmischen verschiedener Salze mit Gips zwecks Erzeugung bunter und vielgestaltiger Fasern erhält man die sog. „Keimerden".] Statt eines Keimkornes kann man auch mit der Pipette Tropfen konzentrierter Lösung der einen Komponente auf den Boden des Gefäßes bringen. Die Fasern wachsen normalerweise von unten nach oben, also entgegen dem Schwerefeld.

Eine Abart dieser Methode nach W. Pfeffer[42] und G. Quincke wird durch Fig. 5 (nach

[28]) Siehe R. E. Liesegang, Zbl. Mineralogie **1919**, 187.

[29]) Neues Jahrbuch der Mineralogie **1858**; zitiert nach R. E. Liesegang, Natur und Museum (Frankfurt a. M. 1930), 107.

[30]) R. Böttger, Jahresbericht des physikalischen Vereins Frankfurt **1865/66**, 57.

[31]) M. Traube, Zbl. med. Wiss. **1866**, Nr. 7; Ges. Abhandlungen (Berlin 1899).

[32]) D. Monnier und K. Voigt, C. R. Acad. Sci. **1882**; zitiert nach St. Leduc, Das Leben usw. (Halle 1912), 148.

[33]) G. Quincke, Ann. Physik [4] **53**, 593 (1894); ibidem **7**, 631, 701 (1902); **9**, 1, 793, 969 (1902); **10**, 478, 673 (1903); **11**, 54, 449, 1100 (1903); **13**, 65, 217 (1904); **14**, 849 (1904); **15**, 1 (1904). Diese zusammenhängende Arbeitsreihe umfaßt allein 574 Seiten mit 210 Textfiguren. Ferner kürzere Zusammenfassungen in Verh. Dtsch. physik. Ges. **4**, 46 (1902); Sitzber. Preuß. Akad. Wiss. **38** (1901) usw.

[34]) R. E. Liesegang, Kolloid-Z. **9**, 298 (1911); **10**, 272 (1912); **15**, 18 (1914); J. prakt. Chem. **88**, 358 (1913); Silikat-Z. **1**, 3 (1913); **2**, Nr. 9 (1914); Anat. Anz. **47**, 225 (1914); Geolog. Rdsch. **5**, 241 (1914); Zbl. Mineral. **1919**, 184; Zbl. Herz- u. Gefäßkrkh. **16**, H. 18 (1924); Sprechsaal **1930**, Nr. 46; Natur und Museum (Frankfurt 1930), H. 3; Chemie der Erde **6**, 143 (1931) usw.

[35]) M. Seddig, Physik. Z. **6**, 153 (1905).

[36]) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. **9**, 116 (1911).

[37]) P. Uhlenhuth und Xylander, Arb. Reichsgesundh.-Amt **32**, 158 (1909).

[38]) A. Ackermann, Kolloid-Z. **28**, 270 (1921).

[39]) L. Rhumbler, Erg. Anat. **15**, 1 (1906); Das Protoplasma als physikalisches System in Erg. Physiol. **14**, 474 (1914) (mit ausführlichem Schrifttumsverzeichnis bis 1914); Methodik der Nachahmung von Lebensvorgängen durch physikalische Konstellationen in Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Teil 3, H. 2, 219 (Berlin 1921); die beste bisherige Darstellung der Gesamtgebietes.

[40]) K. Schultze, Über das Ausblühen der Salze, Kolloid-Beih. **44**, 1 (1936).

[41]) St. Leduc, Théorie physico-chemique de la vie etc. (Paris 1910; A. Poinat); Das Leben in seinem physikalisch-chemischen Zusammenhang, übersetzt von A. Gradenwitz, Band I und II (Halle 1912, 1914), daselbst Zitate besonders nichtdeutscher Autoren.

[42]) W. Pfeffer, Pflanzenphysiologie, 2. Auflage, **1**, 90 (1897).

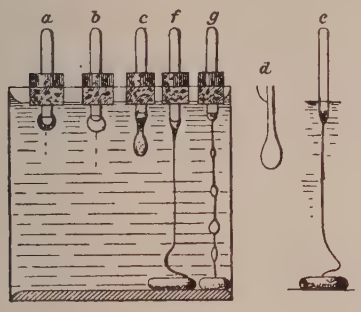


Fig. 5

Quincke) veranschaulicht: Das abgeschmolzene Ende eines Glasstabes wird schwach erwärmt und in eine warme 20proz. Lösung von β-Leim (durch Erhitzen hydrolysierte Gelatine) getaucht. Den erstarrten Leimtropfen bringt man nach einer Stunde in eine Tanninlösung (etwa 2—5 Proz.) entsprechend Fig. 5. Nach einigen Minuten beginnt sich der Leim aufzulösen, es fließt ein flüssiger Faden nach unten, der sich sofort mit einer Membran von Leimtannat umgibt. Letzteres löst sich indessen bei längerem Verweilen in der Tanninlösung wieder auf, so daß die Faser zwecks Erhaltung in reines Wasser überführt oder getrocknet werden muß.

b) Kapillarmethode (Quincke). Die eine Komponente wird als Lösung in eine Kapillare gesaugt und auf dem Objektträger mit einem Tropfen der zweiten Komponente in Berührung gebracht. Die Hohlfasern können in das Glasrohr hinein oder auch aus ihm herauswachsen.

c) Hebermethode (Quincke). Man läßt die schwerere flüssige Komponente in dünnem Strahl in die leichtere einströmen, wobei man eine gewinkelte Kapillare benutzt, deren einer Schenkel in ein hochgestelltes Becherglas mit der ersten Lösung taucht.

Natürlich sind hiermit die methodischen Möglichkeiten nicht erschöpft. So liegt es nahe, die Keimtropfen-Methode zur Erzeugung längerer Fasern insofern zu modifizieren, als man die schwerere Komponente nicht von oben wie bei der bisherigen Hebermethode, sondern durch eine bis auf den Boden geführte und dort wieder nach oben umgebogene Kapillare von unten nachfließen läßt, so daß die Faser sich wie normal von unten nach oben entwickelt usw.

12. Geeignet zur Einleitung der Morphogenese osmotischer Fasern sind zahlreiche chemische wie kolloidchemische Reaktionen, die bei flächenhafter Berührung der Lösungen ihrer Komponenten zur Entstehung von Niederschlagsmembranen führen. Niederschlagsmembranen sind nach G. Quincke im Anfangsstadium ausnahmslos flüssig, obschon sie auch nach diesem Autor manchmal in Bruchteilen von Sekunden erstarren, wie folgende Zahlen nach Quincke (1902)[43] zeigen:

Der Niederschlag blieb „flüssig" bei

$FeCl_3$, $NiCl_2$ + $K_4Fe(CN)_6$	1—2 Sek.
$CoCl_2$ + $K_4Fe(CN)_6$	15 Sek.
$CuSO_4$ + $K_4Fe(CN)_6$	1—30 Sek.
$CaCl_2$ + Na_2CO_3	0,1 Sek. bis einige Stunden (je nach Konz.)
$FeCl_3$ + Na-Silikat	0,3—0,5 Sek.
$MnCl_2$ + Na-Silikat	15—20 Sek.
$CuSO_4$ + Na-Silikat	30 Sek.
$CoCl_2$ + Na-Silikat	120 Sek.
HCl + Na-Silikat	Monate

Bei vorsichtigerer Kennzeichnung können wir Niederschlagsmembranen als Filme in flüssig → fester bzw. in mobil → rigider Metastase bezeichnen[44], wobei dieser Übergangszustand sich zeitlich sehr schnell ändern kann. Im dreidimensionalen Volum bezeichnen wir derartige Systeme auch als Gallerten, und in der Tat zeigt eine Niederschlagsmembran, wie jedem Kolloidchemiker bekannt, viele typische Eigenschaften dieser Systeme, z. B. großen Wassergehalt und entsprechend leichte Permeation für molekulardispers gelöste Stoffe, trotzdem Formbeständigkeit gegenüber kleineren, schnellen mechanischen Beanspruchungen, gleichzeitig Plastizität gegenüber langsameren Beanspruchungen usw. Die Entstehungsweise von Niederschlagsmembranen bei der Berührung speziell sehr konzentrierter Lösungen ist bekannt auch als Entstehungsweise zahlreicher anorganischer Gallerten (P. P. v. Weimarn).

Besonders viel experimentiert wurde bisher mit folgenden Gruppen „membranogener" Reaktionsgemische:

Metallsalze + Ferrozyanide (Traubesche Membranen);

Metallsalze + Na- oder K-Silikat (Silikat-Vegetationen);

Erdalkalisalze + Karbonate, Phosphate, Alkali (Quincke, Leduc);

Eisen + Oxydationsmittel (Uhlenhuth, Ackermann).

Ferner sind zu nennen: Silberhalogenide + Alkalisalze (Quincke, Lüppo-Cramer), Eisensalze + Hypochlorit (Uhlenhuth), Leim und Eiweiß + Tannin (Traube, Pfeffer, Quincke),

[43]) Nebenbei sind dies die einzigen Zahlenangaben, die der Verfasser (außer Rezepturen) in dem umfangreichen Schrifttum über osmotische Fasern gefunden hat.

[44]) Vgl. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. 100, 39 ff. (1942).

„β-Eiweiß" + HCl oder Fe-Salze (Quincke), Globulin in elektrolythaltiger Lösung + dest. Wasser (eigene Beobachtungen), Ölsäure + Alkali (Gad 1878, Quincke 1879, 1894, Famintzin 1884, O. Lehmann 1904)[45]), Myelinschläuche bzw. Cholesterin + Seife (R. Virchow 1854, E. Brücke 1879, G. Quincke 1894, O. Lehmann, loc. cit.) usw.

Es ist sicher, daß eine systematische Untersuchung noch zahlreiche andere membranogene Reaktionsgemische ergeben würde entsprechend der Tatsache, daß die Entstehung von Gallerten bei sehr verschiedenartigen Stoffen und auf sehr verschiedenen Wegen möglich ist[46]).

13. Je nach der Art der membranogenen Stoffe erhält man unter sonst konstanten Bedingungen ganz verschiedene Formen osmotischer Fasern. Bekannt sind z. B. die „knorrigen" Fasern von Eisenchlorid in Silikatlösungen, wobei übrigens die Membran nicht etwa aus Eisensilikat, sondern vielmehr aus Kieselsäuregel besteht, das durch die hydrolytisch entstehende Salzsäure ausgefällt wird (Liesegang 1913). Umgekehrt ergibt z. B. Kobaltnitrat regelmäßig dünne glatte Fasern usw.[47]). Beistehende Fig. 6 und 7 nach Liesegang (1914) zeigen links Fasern aus Eisenchlorid, rechts aus Eisensulfat. Man erkennt den erstaunlichen Einfluß des Anions, möglicherweise auch des Hydrolysegrades. Ähnliche vergleichende Bilder finden sich bei Quincke (1902) und Lüppo-Cramer (1911). Besonders schön wird die Mannigfaltigkeit der Formen osmotischer Fasern aufgezeigt durch beifolgende Mikrophotographie Fig. 8 nach Leduc, unter der leider die Bezeichnung der Reaktionsgemische fehlt. Man beachte z. B. die ganz verschiedene Art der Kammerung, das Auftreten glatter wie perlschnurartiger Faserprofile usw.

Fig. 6

Fig. 7

Irgendwelche Regeln für das Auftreten entweder totaler oder gekammerter Hohlfasern lassen sich aus den bisherigen Arbeiten nicht ableiten. Es scheint, daß sogar in demselben Reaktionsgemisch allein je nach der Konzentration beide Formen auftreten können, und zwar scheint die Neigung zur Kammerung zu wachsen mit der Geschwindigkeit der Umwandlung $fl \rightarrow f$; siehe weiter unten Abschnitt 16. In der Tat zeigt bei den Silikatfasern das besonders „glatte" und wahrscheinlich totale Hohlfasern ergebende Kobaltsalz in obiger Tabelle von Quincke außer HCl auch die längste Erstarrungszeit.

Bemerkenswert ist die mehrfach z. B. von Quincke und Liesegang gemachte Beobach-

[45]) O. Lehmann, Flüssige Kristalle (Leipzig 1904), 253; daselbst frühere Arbeiten.

[46]) Zahlreiche Niederschlagsreaktionen anorganischer Stoffe, die zunächst zu Tropfen führen, die von einer Membran umgeben sind, beschreibt u. a. A. Wieler, Kolloid-Z. **70**, 79 (1935).

[47]) Siehe Wo. Ostwald, Kl. Praktikum der Kolloidchemie, Versuch 130.

tung, daß manche osmotische Hohlfasern periodisch wachsen. Die Verlängerung erfolgt nicht stetig, d. h. mit sich gleichmäßig ändernder, z. B. autokatakinetischer Geschwindigkeit, sondern ruckweise. Obgleich noch nicht experimentell geprüft, ist die Vermutung naheliegend, daß dieses periodische Längenwachstum in erster Linie bei gekammerten Fasern auftreten wird; siehe weiter unten Abschnitt 16.

Fig. 8

14. Als allgemeines Resultat der bisherigen experimentellen Arbeiten kann schließlich hervorgehoben werden, daß alle Autoren in der Entstehung einer geschlossenen Keimblase das Anfangsstadium jeder osmotischen Fasergenese erblicken. Am ausgesprochensten bei der Keimkorn- und Keimtropfen-Methode, aber sinngemäß auch bei der Kapillar- und Hebermethode ist die Entstehung einer osmotisch wirksamen (oder vielleicht auch quellfähigen) Zelle stets die Voraussetzung auch für die Entstehung einer osmotischen Faser. Freilich genügt das Auftreten einer Keimblase allein keineswegs, um automatisch aus ihr eine Hohlfaser wachsen zu lassen. Wie insbesondere Leduc gezeigt hat, kann sich die Keimblase auch zu ganz anderen Wachstumsformen entwickeln, zumal wenn die Versuchsbedingungen während ihres osmotischen Wachstums geändert werden. Über die notwendigen und zureichenden Bedingungen dafür, daß nicht eine dieser mannigfaltigen dreidimensional entwickelten Wachstumsformen, sondern gerade nur Fasern entstehen, kann man aus dem bisherigen Schrifttum nicht entscheidende Anweisungen entnehmen.

Ebenfalls übereinstimmend ist die Auffassung, daß die osmotische (oder quellungsgemäße) Wasseraufnahme durch die Keimblase einerseits, die Erzeugung neuen Membranmaterials als Folge der osmotischen Membranausweitung oder -zerreißung andererseits, die Grundvorgänge beim Wachstum sind. Über die Art der hierfür erforderlichen Vektoren gehen die Meinungen allerdings stark auseinander. So hält z. B. Leduc den Auftrieb durch die osmotisch verdünnte Innenlösung für den Wachstumsprozeß für völlig belanglos und glaubt seine Nebensächlichkeit durch einen besonderen Versuch demonstrieren zu können[48]). Daß die zuweilen an der Spitze befindliche Gasblase nur bei plastischer Beschaffenheit des Membranmaterials als Vektor wirken kann, geht aus Beobachtungen von Liesegang (1913) hervor, nach denen umgekehrt bei starren Fasern die Blase passiv von letzteren vorgeschoben wird. Es erscheint daher nicht überflüssig, die Theorie der Genese osmotischer Fasern nochmals kurz zusammenhängend darzustellen und zu vervollständigen.

[48]) Leduc, Das Leben I, S. 161. Die Deutung Leducs berücksichtigt nicht die Dichtezunahme der Membran selbst, wie sie sich als Alterungseffekt im besonderen durch spontane Dehydration ergibt, und die schließlich eine Krümmung nach unten oder sogar ein Abbrechen des seitlich gebogenen Schlauches bewirken kann. Solche Dichtezunahmen der Fasernmembran weit über die Dichte der umgebenden Lösung hinaus beschreibt z. B. Quincke bei $Cu_2Fe(CN)_6$-Fasern; loc. cit. 7, 659 (1902).

20-13-102-2

B. Theoretisches.

15. Entsprechend unseren Minimalforderungen haben wir fünf Hauptfragen zu beantworten.

Die erste nach dem materialliefernden Vorgang ist hier wieder doppelt zu beantworten. Vielleicht noch mehr als bei der Genese der $Al(OH)_3$-Faser ist bei der Theorie der Genese osmotischer Fasern zu beachten, daß auch diese Hohlfasern sich aus zwei gleich wichtigen Anteilen zusammensetzen, aus Membran und Inhalt. Das Material für das Membranwachstum liefern die oben angeführten chemischen Niederschlagsreaktionen. Der Inhalt, der hauptsächlich aus einer Lösung der in der Keimblase befindlichen Komponente besteht, wird während des Wachsens geliefert einerseits durch das osmotisch (oder quellungsgemäß) angezogene Wasser, andererseits durch die Auflösung oder Verdünnung des Keimkorns bzw. des Keimtropfens sowie durch solche gelöste oder suspendierte Nebenprodukte, wie sie bei der Niederschlagsreaktion außerdem entstehen (z. B. hydrolytisch freigesetzte Säure, unlösliches $Fe(OH)_3$ usw.).

Die Mobilisierung beider Nährmaterialien ist gegeben im Falle des Wassers durch seine flüssige Beschaffenheit und leichte Permeationsfähigkeit, im Falle der anderen Substanzen durch ihre molekular- oder iondisperse Zerteilung. Die von Quincke festgestellte Tatsache, daß nichthydrolysierte Gelatine und unzersetztes Eiweiß sich nicht so gut zur Bildung osmotischer Wachstumsformen eignen wie ihre hydrolysierten, d. h. unter anderem auch höherdispersen β-Formen, ist ein deutlicher Hinweis auf die Notwendigkeit einer guten Mobilisierung des Nährmaterials auch im vorliegenden Falle.

Für den Energiestrom kommt als augenfälligste Quelle zunächst der osmotische Druck und eventuell auch der Quellungsdruck des Keimblaseninhaltes, später auch des Faserinhaltes selbst in Betracht. Nur solange eine Konzentrationsdifferenz innen und außen besteht, vermögen die Fasern zu wachsen. Ebenfalls notwendig ist aber eine dauernde chemische Reaktionsfähigkeit der beiden membranogenen Komponenten. Würde z. B. die Niederschlagsbildung bei mittleren Konzentrationen der Komponenten infolge Erreichung eines Reaktionsgleichgewichtes aufhören, so würde damit auch der eine von beiden materialliefernden Vorgängen abgestoppt werden.

Bei der Frage nach den Materialbewegungen und den sie lenkenden Vektoren wollen wir wieder unterscheiden zwischen Ernährungs-Vektoren und Wachstums-Vektoren im engeren Sinne.

Zweierlei Bewegungen zur Heranschaffung des Nährmaterials sind dabei zu unterscheiden: Bewegungen zur Heranschaffung des Membranmaterials, und solche zur Heranschaffung des Faserinhalts, vorzugsweise also des Wassers.

Wie Fig. 9A schematisch zeigt, sind für die Beschaffung des Membranmaterials zentrifugale wie zentripetale Bewegungen vorhanden,

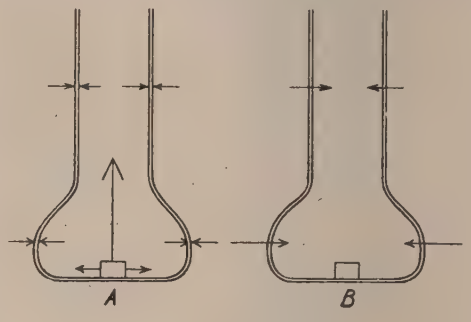


Fig. 9

wobei das Keimkorn oder der Keimtropfen als Zentrum betrachtet wird. Vom Keimkorn gehen zentrifugale Diffusionsbewegungen der inneren Reaktionskomponente aus sowohl zur Peripherie als auch in der Richtung der wachsenden Faser, wobei das Konzentrationsgefälle in letzterer Richtung besonders lang ist. Symbat mit der Diffusionsbewegung können wir in erster Annäherung die Permeation durch die Membran ansetzen. Umgekehrt ist die zentripetale Diffusion (und Permeation) der Außenkomponente zunächst gleichmäßig auf Keimblase und Faser peripher ausgerichtet. Mit fortschreitender Alterung der Membran können Abschwächungen oder Verstärkungen dieser Diffusions- und Permeationsbewegungen entstehen. Verringert sich die Permeabilität der alternden Membran, so schlafen die Diffusions- und Permeationsvorgänge am basalen Teil der Faser allmählig ein, und rücken in die jüngeren Fadenzonen. Der Fuß des Fadens beteiligt sich nicht mehr am Geschehen. Erfolgt umgekehrt bei der Alterung eine Auflockerung der Membran z. B. durch Kristallisation, so kann hierdurch Diffusion und Permeation plötzlich wieder vorübergehend ansteigen, bis die Lücken der Membran wieder mit frischem Niederschlag ausgefüllt sind; eine mögliche Grundlage für periodisches Wachstum.

Die Heranschaffung des Faserinhalts, vorzugsweise also des Wassers, erfolgt auf den in Fig. 9B schematisch angedeuteten Wegen, d. h.

20-/3-/02-2

also peripher zentripetal durch Osmose (oder Quellung).

Die Ernährungsvektoren sind also Konzentrationsgefälle, deren Aufrechterhaltung für das Wachstum unerläßlich ist, und die diesen Gefällen entsprechenden Ströme freier Energie, wie sie sich in Diffusion, Permeation und Quellung äußern.

Es leuchtet ein, daß schon diese verschieden gerichteten Bewegungen von Wasser und gelösten Stoffen zu verwickelten Strömungen innerhalb von Keimblase und wachsendem Faden führen müssen, die auch jedem Beobachter bei näherer z. B. mikroskopischer Betrachtung wachsender osmotischer Fasern aufgefallen sind. Zu diesen Diffusions- und osmotischen Zirkulationen kommen die weiter unten noch zu besprechenden Strömungen durch Konvektion und Ventilwirkung hinzu.

Für die Wachstumsbewegung im engeren Sinne sind mindestens drei Energiefelder heranzuziehen: Osmose, Auftrieb und gerichtete Abnahme der Plastizität mit dem Alter der Membran, d. h. umgekehrt zur Wachstumsrichtung der Faser. Fig. 10 zeigt diese drei Vektoren schema-

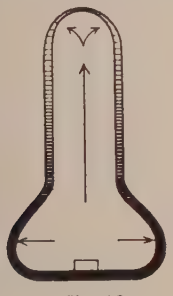


Fig. 10

tisch. Die Pfeile verlaufen in der Richtung der Abnahme der freien Energie. Die abnehmende Schraffierung der Membran deutet die Abnahme der Starrheit, also die Zunahme ihrer Plastizität an. Zu den Vektoren der Osmose und der Konvektion (des Auftriebes) ist nichts Neues zu sagen. Wohl aber sind die polaren Änderungen der mechanischen Beschaffenheit der Membran besonders zu beachten. Ist die Keimblase völlig erstarrt, so braucht sie deswegen zwar noch nicht osmotisch inaktiv zu werden. Wohl aber beteiligt sich ihre Membran nicht mehr selbst am Aufbau der wachsenden Faser; sie gibt kein Baumaterial selbst mehr ab. Sie wirkt vielmehr nur richtend auf das aufgenommene Material, speziell das Wasser, indem sie es nach der Stelle des geringsten Widerstandes, also zur wachsenden Faserspitze, drückt. Man kann die Wirksamkeit einer solchen erstarrten Keimblase auch mit der eines Ventiles oder eines hydrodynamischen Gleichrichters vergleichen, der zwar Wasser allseitig aufnehmen, es jedoch nur in einer Richtung weitergeben kann[49]).

Auf die gelegentlich auftretende, aber keineswegs notwendig als Vektor wirkende Gasblase an der Spitze des wachsenden Fadens ist schon oben hingewiesen worden.

16. Mit letzterer Betrachtung sind wir bereits zur Analyse des formativen Physikochemismus der osmotischen Fasergenese gelangt, der wie bei allen Fasergenesen auch hier besonders sorgfältige Besprechung erfordert, besonders dann, wenn eine so ungewöhnliche Vielfalt von Wachstumsformen aus einem einzigen Anfangssystem, der osmotischen Keimblase, entstehen kann. Es wird allerdings hier nicht beabsichtigt, die Genese der außerordentlich großen Zahl verschiedener Wachstumsformen zu analysieren; nur Fasern interessieren uns hier. Desgleichen wollen wir uns auf die Analyse der Keimkorn-Methode beschränken.

Überblickt man die zahlreichen Einzelbeschreibungen osmotischer Fasern und betrachtet ihre Abbildungen genauer[50]), so findet man, daß „profilierte", d. h. gerunzelte, segmentierte, eingekerbte, perlschnurartige, mit anderen Worten periodisch strukturierte Fasern viel häufiger sind als glatte einheitliche Fasern ohne Profil. Dasselbe zeigen die Mikrophotographien von Leduc in Fig. 8. Wir wollen daher zunächst untersuchen, was der formative Physikochemismus bei der Entstehung dieses verbreitetsten Typus osmotischer Fasern ist. Die schematische Fig. 11 dient dabei als Grundlage.

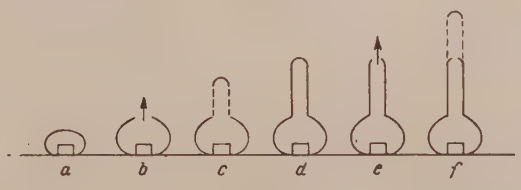


Fig. 11

[49]) Diesen Vektor hatte wohl auch L. Rhumbler (loc. cit. 1921, 324) im Sinne, der hierzu eine etwas verwickelte schematische Figur (Fig. 118) gibt, die zeigen soll, daß eine osmotische Zelle auch ohne Auftrieb fadenförmig wachsen kann. Ähnliche aber noch unbestimmtere Vorstellungen liegen wohl auch den Betrachtungen von Leduc (I, 158ff.) zugrunde.

[50]) Oder erinnert sich seiner eigenen wiederholten Spielereien mit diesen Erscheinungen.

Nach vollzogener Keimblasenbildung (a) erfolgt bei (b) der entscheidende Schritt zur Faserbildung, der Scheiteldurchbruch. Der Scheitel der Blase ist normaler Weise der Ort des geringsten Widerstandes gegenüber dem Druck des osmotisch von allen Seiten der Membran angezogenen Wassers, da hier die Konzentration der inneren membranogenen Komponente am kleinsten und entsprechend auch die Dicke und Festigkeit der Membran am geringsten ist. Wie viele Autoren, besonders aber Quincke, immer wieder beschreiben, „ergießt sich" aus einer solchen geplatzten Keimblase ein Flüssigkeitsstrahl (c), der sich aber sofort wieder selbst mit einer Niederschlagsmembran umhüllt (d). Membranbildung, aber auch Wasseraufnahme gehen weiter unter Dehnung der im frischen Zustande noch plastischen Membran; es tritt bei Alterung der Membran wieder ein Überdruck auf, der wiederum zum Scheiteldurchbruch des jüngsten, dünnsten Membranteiles führt (e), es tritt wieder ein Flüssigkeitsstrahl aus (f), der wiederum eine Membran bildet, usw. Es kommt also zur periodischen Bildung von Kammern, indessen zur Bildung kommunizierender Kammern. Die Verbindung der Kammern ist für diese Art von Fasergenese eine notwendige Voraussetzung. Die Fasern könnten nicht apikal weiterwachsen, wie sie es tun, wenn nicht die Kammerwände für den Transport sowohl des Innenelektrolyten als auch des Wassers offen wären, oder aber bei genügend großem Druck geöffnet werden. Die Periodizität entsteht also durch die Interferenz der stetig zunehmenden Wasseraufnahme mit der ebenfalls stetig zunehmenden Erstarrung der Membran, die sich der Wasseraufnahme widersetzt. Je schneller ceteris paribus die Membran erstarrt, um so kleinere und zahlreichere Kammern werden entstehen.

Im einzelnen kann sich nun diese Kammerbildung zunächst in einer nur äußerlich periodischen Anschwellung der Faser bis zur Perlschnurform äußern, wie es in Fig. 8 die Faser am weitesten rechts zeigt, und wie es in unregelmäßigerer Form beim „Eisenbaum" ($FeCl_3$ in Na-Silikat) allgemein bekannt ist. Querwände brauchen mit anderen Worten nicht immer vollständig entwickelt zu werden; auch kann ein Teil ihres Materials beim Scheiteldurchbruch mitgerissen werden, wie dies auch wiederholt beschrieben worden ist. In anderen Fällen kommt es zu deutlich teleskopartiger Kammerbildung, wie umgekehrt die Faser am weitesten links in der Photographie von Leduc (Fig. 8) zeigt. Hier bleibt beim Scheiteldurchbruch offenbar ein bandförmiger Rand der alten Kammer stehen, der den Querschnitt der neuen Kammer von vornherein verringert. Das Entstehen kugelförmiger Kammern oder Anschwellungen führt Quincke auf die Oberflächenspannung der mit einer wasserhaltigen Membran umhüllten Innenflüssigkeit zurück[51]). Diese Oberflächenspannung kann offenbar nur dann wirksam sein, wenn die Membran selbst noch plastisch ist, also nur bei jungen Membranen. Von diesem Gesichtspunkte aus würde bei der Leducschen Faser ganz rechts die Oberflächenspannung erheblich aktiver beteiligt gewesen sein als bei der Faser ganz links, die vermutlich den Grenzfall einer am Scheitel besonders schnell erstarrenden Faser darstellt.

Der Querschnitt der Hohlfaser wird im Falle der ersten Kammer bestimmt durch den Querschnitt des ersten Scheiteldurchbruches. Rein experimentell findet man, daß auch der Querschnitt der folgenden Kammern entweder annähernd gleich groß bleibt, oder aber allmählich abnimmt, wie das oft zugespitzte apikale, jüngste Ende osmotischer Fasern zeigt. Eine sekundäre Verbreiterung des basalen Endes bzw. der Keimblase kann erfolgen durch Ausfließen des Keimkornes innerhalb der Keimblase und dadurch verlagerte und vermehrte Membranbildung an der Basis. Anschwellungen in der Mitte der Faser kommen (außer durch Oberflächenspannung nach Quincke) auch durch Stauungen infolge von Verstopfungen des Faserinnern zur Ausbildung (Liesegang). Ausbildung apikaler Kugeln, Kapseln usw. entstehen z. B. dann, wenn durch Auftrieb oder durch Strömungen feste Teile des Keimkorns an das apikale Ende transportiert werden, sich dort lokal auflösen und infolge des zeitweilig lokal vergrößerten osmotischen Zuges eine neue Keimblase entwickeln. Bilder solcher apikaler Kapseln mit den in ihnen enthaltenen sekundären Keimkörnchen finden sich bei Leduc I, S. 164, Fig. 38; S. 183, Fig. 58 usw. Bestehen diese sekundären Keimkörnchen aus einem zweiten Salz, so ist die Kapsel natürlich anders gefärbt als die Faser. Seitenäste entstehen, wenn infolge Alterung der Membran in der Seitenwand ein Loch entsteht, oder wenn wegen teilweiser Verstopfung und Stauung statt eines Scheiteldurchbruches ein Wanddurchbruch erfolgt.

Die nächste Frage ist offenbar: Gibt es auch osmotische Fasern mit geschlossenen Kam-

[51]) Daß „nasse", d. h. fest → flüssige Fasern von $Fe(OH)_3$ schon bei Abkühlung um wenige Grad und entsprechender Erhöhung der Oberflächenspannung in Tröpfchen zerfallen können, beobachtete auch A. Ackermann, Kolloid-Z. 28, 270 (1921).

mern? Aus den Photographien in Fig. 8 kann man nicht ersehen, ob die vielfältigen Kammerungen mit zum Teil sehr stark ausgebildeten Querwänden nicht doch im Innern perforiert sind, um den Transport durch die gesamte Hohlfaser bis zum apikalen Ende zu ermöglichen. Theoretisch könnte man vielleicht vermuten, daß die Genese wirklich geschlossener Kammerfasern auf osmotischem Wege möglich wäre bei periodischem peripherem Basisdurchbruch, etwa nach Art der Entstehung der $Al(OH)_3$-Fasern; vgl. oben Fig. 4 B. Indessen ergibt die weitere Überlegung, daß bei Basisdurchbruch bei der osmotischen Entstehung ganz andere Verhältnisse vorliegen als bei den $Al(OH)_3$-Fasern. Bei einem Basisdurchbruch würde z. B. der Blaseninhalt nach außen treten, und nicht innerhalb, sondern außerhalb der ersten Keimblase eine neue Membran bilden (Zwiebelschalen-Bildung), so daß der Verfasser vorläufig keinen Weg sieht, auf dem osmotische Fasern mit wirklich geschlossenen Kammern basal entstehen könnten.

Neben dem für die Genese der meisten osmotischen Fasern charakteristischen Scheiteldurchbruch gibt es aber noch einen zweiten formativen Physikalchemismus, bei dem ein anderer Vorgang am apikalen Ende, die Scheiteldehnung, die Hauptrolle spielt. Junge Membranen sind zweifellos noch plastisch, und zwar je nach der Art der niederschlagsbildenden Komponenten verschieden stark und verschieden lang, wie oben Abschnitt 12 bereits geschildert wurde. Bei einer ausgesprochen plastischen Fasermembran wird das Stadium (c) und (d) in Fig. 11 ein Dauerstadium werden. Die nach dem primären Scheiteldurchbruch der Keimblase entstandene Faserspitze wird sich stetig, nicht periodisch verlängern, da die Zunahme von osmotischem Wasserdruck und Auftrieb nach oben hin stets schneller erfolgt als die Abnahme der Deformierbarkeit der Membran infolge Alterns. Es entstehen oben geschlossene totale Hohlfasern, deren Querschnitt primär durch den Querschnitt des erstmaligen Scheiteldurchbruchs der bereits erstarrten Keimblase, sekundär durch den Durchmesser des jeweils vorher erstarrenden Faserstückes bestimmt wird. Zur Erzeugung solcher totaler, glatter Hohlfasern sollten sich also Reaktionsgemische besonders eignen, deren Niederschlagsmembranen besonders lange plastisch bleiben. Daß diese Folgerung stimmt, wurde ebenfalls schon oben in Abschnitt 12 durch den Hinweis auf die Kobalt-Silikat-Fasern gezeigt. Nachzutragen wäre, daß z. B. bei den besonders lange flüssig bleibenden bzw. flüssig →festen Oleat- und Myelin-Fasern, soweit dem Verfasser bekannt, bisher ausschließlich totale Hohlfasern beobachtet wurden.

17. Ein hübscher, aber noch ganz unanalysierter Fall offenbar osmotischer Eisenoxydhydrat-Fasern ist von P. Uhlenhut und Xylander (loc. cit.) bei der Einwirkung von „Antiformin", d. h. alkalischer Natriumhypochlorit-Lösung auf metallisches Eisen, beobachtet worden. Fig. 12 gibt ein Bild aus der nicht bequem zu-

Fig. 12

gänglichen Veröffentlichung, das $Fe(OH)_3$-Fasern auf einer in Hypochloritlösung befindlichen Schraube zeigt. Das Wachstum beginnt mit der Abscheidung von Gasbläschen, erst später (nach einigen Tagen) folgt das Erscheinen „feinster braunroter Auflagerungen", also von Appositionsdispersoiden von $Fe(OH)_3$. Nach weiterer Zeit wachsen aus diesen dispersen „Auflagerungen" die Fasern heraus. Wir deuten die „Auflagerungen" als Keimblasen im voranstehend erörterten Sinne, also als geschlossene Membranen von $Fe(OH)_3$ mit flüssigem Inhalt. Dieser Inhalt muß Eisen in mobilisierter Form, also als $Fe^{\cdot\cdot}$- oder $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion enthalten, um eine der wichtigsten Hauptbedingungen der Fasergenese zu erfüllen, und um den osmotischen Druck für die Wasserbewegung liefern zu können.

Von weiteren Einzelheiten sei erwähnt, daß das Wachstum nur in verdünntem NaOCl erfolgt, von höherer Temperatur beschleunigt wird, und daß es ausgesprochen apikal ist, also ganz entsprechend dem Verhalten anderer typischer osmotischer Fasern. Eine erneute Untersuchung dieses Falles zwecks genauerer Feststellung der

voranstehend zum Teil nur vermuteten Einzelvorgänge wäre sehr erwünscht[52]).

Schlußbemerkungen.

18. Der Versuch einer Gesamtanalyse der Genese dreier typischer Fälle anorganischer Fasern zeigt zunächst einmal die große Verschiedenheit nicht nur der Endprodukte, der Fasern, sondern auch ihrer Entstehungsweise. Haarsilber, $Al(OH)_3$-Fasern und Silikatfasern sind trotz der gemeinsamen stereometrischen Außenform nicht nur strukturmäßig wesentlich verschieden voneinander, sondern auch die zu ihrer Entstehung führenden Einzelvorgänge und Energiepotentiale sind teilweise grundverschieden. Haarsilber ist eine Massivfaser und wächst basal. $Al(OH)_3$-Fasern sind gekammerte oder totale gashaltige Hohlfasern, die ebenfalls basal wachsen, Silikatfasern sind kommunizierend gekammerte oder totale flüssigkeitserfüllte Hohlfasern, die ausgesprochen apikal wachsen. Die Energiequellen sind im ersten Fall vorwiegend elektrochemischer Art, im zweiten chemischer und mechanischer Natur (Gasdruck), im dritten neben Niederschlagsbildung Diffusion und Osmose. In jedem Falle treten mehrere richtende, unter sich ganz verschiedene Kräfte auf. Beim Haarsilber wird der formative Physikochemismus durch eine Keimscheibe, beim $Al(OH)_3$ durch einen Keimring und eine Keimblase mit Dreistasengrenze, bei den osmotischen Fasern durch eine allseitig geschlossene Keimblase mit Scheiteldurchbruch oder Scheiteldehnung dargestellt, usw.

So sehr gerade der Verfasser auf diese Vielfalt und damit auf die Notwendigkeit Wert legt, bei der Analyse von Fasergenesen die Augen offen zu halten für neue, bisher noch nicht bekannte oder beachtete Variablen und Teilvorgänge, so deutlich ergibt sich aus den drei Analysen das Vorhandensein auch allgemeiner Gesetzmäßigkeiten bei der Entstehung von Fasern. In allen drei Fällen war der Nachweis der oft angeführten fünf Grundbedingungen nicht nur möglich, sondern zweifellos wesentlich für das Verständnis. Hat man befriedigende Antworten auf die fünf Hauptfragen, so ist man ein gutes Stück weiter gekommen in der theoretischen und experimentellen Beherrschung einer Fasergenese. Daß diese fünf Grundbedingungen vorwiegend induktiv, nämlich auf Grund zum Teil jahrelanger Beschäftigung mit den hier näher analysierten Fällen abgeleitet worden sind, ist selbstverständlich. Sie wurden in dieser Reihe von Arbeiten nur darum an den Anfang gestellt, um die Fachgenossen von ihrer Richtigkeit durch eine nachträgliche Prüfung an drei realen Fällen vielleicht am einwandfreisten zu überzeugen.

Auch diese allgemeineren Ergebnisse müssen noch erweitert und schärfer formuliert werden an Hand weiterer Gesamtanalysen von Fasergenesen. Besonders verlockend, weil besonders schwierig, erscheint der Versuch einer derartigen Analyse der Genese biogener Fasern, etwa der Baumwollfaser, überhaupt der Zellulosefaser, unter anderem auch im Hinblick auf etwaige Möglichkeiten, solche Fasern nicht nur durch Difformation, sondern auch durch Kondensation, also im engeren Sinne des Wortes „wachsen" zu lassen.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Stereometrie der Genese von Hohlfasern besprochen, für die im Gegensatz zu Massivfasern nicht eine Keimscheibe, sondern ein Keimring und eine Keimblase als Anfangsstadium kennzeichnend sind. Vier Typen von Hohlfasern (offene, geschlossene totale Hohlfasern, offen gekammerte und geschlossen gekammerte Hohlfasern) werden unterschieden. Es gibt basal, apikal und intermediär wachsende Hohlfasern. Bei jeder Hohlfaser müssen Membran und Inhalt, die chemisch und physikalisch ganz verschieden sein können, unterschieden werden.

2. Die Phänomenologie der Genese der $Al(OH)_3$-Fasern nach H. Wislicenus wird kurz zusammengestellt. Bei der Aktivierung durch Hg entsteht wahrscheinlich nur ein Appositionsdispersoid von Hg-Halbtröpfchen, aber keine volumgemäße Amalgamierung.

3. Der materialliefernde Vorgang ist $2\,Al + 6\,H_2O(Dampf) = 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2$. Der mobilisierende Physikochemismus beginnt in der Dreistasengrenzlinie (dem Keimring). Hier beginnt die Bildung der $Al(OH)_3$-Membran. Al-Atome werden von dem Hg-Tropfen oberflächlich amalgamiert, d. h. wandern mit Volmerscher Bewegung vom Keimring auf die Hg-Oberfläche und oxydieren sich hier zur Membran der Keimblase. Die energieliefernden Vorgänge sind außer der chemischen Grundreaktion der Gasdruck des sich unter Erwärmung entwickelnden H_2, die Kräfte, welche Al-Atome bei Berührung mit Hg aus dem Al-Gitter herauslösen,

[52]) Vgl. hierzu K. Endell, Kolloid-Z. **26**, 215 (1920) ($Fe(OH_3)$-Schläuche an Meteoreisen); A. Akkermann, loc. cit. (mannigfache meist mikroskopische, darunter auch schöne faserförmige „nasse" wie „trockne" Wachstumsformen von „Eisenrost", die aber basal wachsen); P. Bary, C. R. Acad. Sci. **186**, 1539 (1928) ($Fe(OH)_3$-Fasern beim Eintrocknen der Sole).

und das für die zweidimensionale Brownsche Bewegung verantwortliche kinetisch-statistische Gleichverteilungsprinzip. Die Bewegungen zur Heranschaffung des Nährmaterials sind zunächst zentriert auf den Keimring, in dem sich Al-Atome, Hg-Atome und H_2O-Moleküle treffen; ihre Vektoren sind Diffusionsgefälle, dann, bei der Wanderung auf die Hg-Oberfläche das kinetisch-statistische Gleichverteilungsprinzip. Der formative Physikochemismus wird im einzelnen an Hand von schematischen Figuren diskutiert. Die auf der Hg-Oberfläche entstandene erste Membran der Keimblase hebt sich ab, wenn die Membran durch Alterung zu schwer durchlässig für die freie Permeation des H_2 geworden ist. Bleibt die Membran noch plastisch und erfolgt die H_2-Entwicklung schnell, so entsteht ein totaler basal wachsender Hohlfaden. Im anderen Fall findet nach Hochhebung der erstarrten ersten Membran die Ausbildung einer zweiten Quermembran auf der Hg-Oberfläche statt, die beim Altern und Erstarren ihrerseits wieder hochgehoben wird usw.; Entstehung gekammerter Hohlfasern. Weitere morphologische Einzelheiten lassen sich mit dieser Theorie gut verstehen.

4. Die bisherigen Arbeiten über osmotische Fasern (z. B. Silikat-Vegetationen) werden zusammenfassend besprochen und auf die Notwendigkeit einer Umorientierung der bisher vorzugsweise verfolgten Forschungsrichtung hingewiesen. Statt des Aufsuchens äußerlicher morphologischer Analogien zu viel komplexeren biologischen Formen sollten die zahlreichen quantitativ angreifbaren Fragen an den einfachsten Fällen bearbeitet werden. Es wird eine zusammenfassende Phänomenologie der Genese osmotischer Fasern, der Methoden und der Reaktionen zu ihrer Erzeugung gegeben. Es gibt offen gekammerte sowie totale Hohlfasern, wobei erstere Art die häufigere ist. Die Fasern bestehen aus starrer Membran und flüssigem Inhalt. Sie wachsen apikal.

5. Für die Genese osmotischer Fasern ist die primäre Entstehung einer Keimblase notwendige Vorbedingung. Die materialliefernden Vorgänge sind einerseits Niederschlagsreaktionen, die osmotisch wirksame Membranen (Gallertfilme) liefern, andererseits osmotischer Druck und Quellungsdruck, die Wasser in das Faserinnere ziehen. Die Mobilisierung der Nährmaterialien ist gegeben durch die molekulardisperse Zerteilung aller beteiligten Reaktionskomponenten. Den Energiestrom liefern osmotischer Druck oder Quellungsdruck der Keimblase sowie die fortlaufende chemische Reaktion zwischen den membranogenen Komponenten. Materialbewegungen für das Wachsen von Membran wie Faserinhalt finden in sehr verschiedenen Richtungen statt, wie im einzelnen diskutiert wird, so daß in summa sehr verwickelte Strömungen innerhalb der Hohlfaser entstehen. Ferner ist die experimentell sichergestellte Rolle der Alterung der Membran sehr wichtig. Wachstumsvektoren im engeren Sinne sind Osmose, Auftrieb und gerichtete Abnahme der Plastizität mit dem Alter und mit der Entfernung von der Keimblase. Der formative Apparat wird gegeben durch Scheiteldurchbruch bei den gekammerten Fasern, durch Scheiteldehnung bei den totalen Hohlfasern bei Querschnittserhaltung oder -verringerung durch den erstarrten unteren Teil des Fadens. Verschiedene morphologische Einzelheiten werden an Hand dieser Theorie besprochen und gedeutet.

Aus dem Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. Main.

Kolloidlehre im Jahre 1843.

Von Raphael Ed. Liesegang (Frankfurt a. M.).

(Eingegangen am 17. Januar 1943)

Die nun ein Jahrhundert alten Bände 58, 59 und 60 der Poggendorffschen Annalen enthalten auffallend viel Beiträge hierzu. Der Physiologe E. Brücke (**58**, 78) unterscheidet mit einer Selbstverständlichkeit bei seinen osmotischen Untersuchungen (wobei er meist die Harnblase als Scheidewand benutzte) zwischen echten (NaCl-, Zucker-) Lösungen und „unechten" (Eiweiß, Gummiarabikum): „Die unechten Lösungen scheinen sich bei der Diffusion im Ganzen wie die echten zu verhalten, nur daß bei ihnen die Molekeln der gelösten Körper die Poren der Scheidewände sehr langsam durchdringen, so daß sie von diesen 24 bis 48 Stunden aufgehalten werden können, wie ich dieses beim Eiweiß beobachtete, als ich die Schalenhaut von Hühnereiern als Scheidewand anwendete." — Die nur Wasser durchlassenden Membranen aus Ferro-

zyankupfer waren damals noch nicht bekannt. Die Dichtungen, welche er durch aufeinanderfolgende Durchtränkung der Membran mit Bleiazetat und Kaliumbichromat (wobei er schon die Notwendigkeit passender Konzentrationsverhältnisse erkannte) genügten noch nicht, um die mit den Osmometern meßbaren Gleichgewichte zu erzielen. Aber die zeitlichen Osmosewirkungen blieben nicht aus: „Ist auf der einen Seite der Scheidewand eine wässerige Lösung irgendeines Alkalis oder Salzes oder von Zucker, arabischem Gummi oder Eiweiß, auf der anderen eine verdünntere Lösung desselben Körpers oder reines Wasser, so nimmt immer die konzentriertere Lösung an Volumen zu, an spezifischem Gewicht ab, die verdünntere oder das Wasser an spezifischem Gewicht zu, an Volumen ab, woraus auch die Scheidewand bestehen möge." Diese kürzer oder länger dauernde Wirkung ist deshalb bemerkenswert, weil mir gegen 1930 noch bei einer Verfechtung der damals bei den Technikern gebräuchlichen osmotischen Deutung von Blasen in photographischen Papieren von R. Lorenz entgegengehalten wurde, Osmose sei nur bei Verwendung der passenden semipermeablen Membranen möglich. Diese Einstellung nur auf Gleichgewichtszahlen haben ja auch M. H. Fischer dazu veranlaßt, die Rolle der Osmose im Lebenden gering einzuschätzen. Besäßen die Zellen eine Membran nach Art derjenigen aus Ferrozyankupfer, sagte er, so sei eine Ernährung der Zellen ausgeschlossen. Brücke hatte 1843 schon den richtigeren Standpunkt, als er die Bedeutung seiner Versuche für die Lebensvorgänge betonte. Er erkannte auch schon, daß durch eine tierische Membran mehr Wasser zum Alkohol übertritt, während es bei einer Kautschukmembran umgekehrt ist.

15 Aufsätze behandeln die kolloidchemisch bedeutsamen Hauchbilder von L. Moser, auch Thermographie, elektrische Abbildungen usw., wobei Ausdrücke wie „Mosers unsichtbares Licht" fallen, welche eine strahlenähnliche Ausbreitung der Dämpfe kennzeichnen sollen, also eine Art „Gasstrahl".

Die Entwicklung der Daguerreotypien mit Hg-Dampf steht als Benetzungserscheinung damit in Zusammenhang. Moser (**58**, 105) wies auf die Wahrscheinlichkeit hin, daß es bei der Solarisation (die auch heute noch nicht restlos erklärt ist) „Bilder noch höherer Ordnung geben müsse". Ein drittes Bild, das wieder negativ ist, erhielt er schon. „Ich hoffe, auch das vierte positive zu sehen." — Das von Strehlke (**58**, 669) beschriebene Beschlagen von Glasgefäßen auf der belichteten Seite war damals schon nicht mehr neu. Zu der jetzt wieder viel behandelten Passivität des Eisens usw. sagt C. F. Schönbein (**59**, 149), „daß die bekannten Tatsachen noch nicht genügen, um uns das so rätselhafte Phänomen verständlich zu machen". — Die Tatsache, daß auch jetzt von den Kolloidforschern noch über die Grundlagen verschiedenste Meinungen herrschen, läßt den Ausspruch von Schönbein auch jetzt als berechtigt gelten.

Zur Luftionen-Deutung bringt M. Faraday (**60**, 321) und W. G. Armstrong (**60**, 348 und 352, z. B. mit seiner Hydroelektrisiermaschine) Beiträge zur Elektrizitätserzeugung durch Reibung von Wasser und Dampf an anderen Körpern. Salze im Wasser vernichten die Wirkung. Öle und Harze schwächen sie ab. Für Lenards Wasserfallelektrizität und manche kolloidchemische meteorologische Beobachtungen sind das wertvolle Vorarbeiten.

L. Wöhler konnte 1912 nachweisen, daß die von Berzelius 1812 beobachtete Leuchterscheinung bei erhitztem Chromoxyd auf einen dichteren Zusammentritt der dispersen Teilchen zurückzuführen sei. H. Rose (**59**, 479) bestätigt die zusätzliche Temperatursteigerung, ohne den gleichen Befund von Berzelius zu erwähnen. Dagegen sind neu seine Beobachtungen am Gadolinit. Das auffallende Verhalten von seltne Erden enthaltenden Mineralien, welches O. Mügge 1922 beschrieb, steht damit im Zusammenhang. Auch dieses Leuchten ist später als Folge einer (inneren) Dispersitätsverminderung gedeutet worden. — Auf eine innere Dispersitätserhöhung führt dagegen W. Heintz (**60**, 519) das Hellerwerden des Karneols beim Glühen zurück: Durch Bildung von kleinen Hohlräumen wird die durch Eisenoxyd bedingte Färbung optisch verdeckt.

Haarsilber-Bildung durch Wirkung von überhitztem Wasserdampf auf Ag_2S beschreibt G. Bischof (**60**, 285). — Das im Aventuringlas nachweisbare metallische Kupfer muß nach F. Wöhler (**58**, 286) durch Reduktion in ihm neu entstanden sein. — Die Untersuchungen von G. Hagen (1839) über den Durchfluß des Wassers durch enge, aber noch nicht kapillare Röhren dehnte Poisseuille (**58**, 424) auf wirklich kapillare Röhren aus.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Kießkalt, S.-Frankfurt-Höchst, **Lagerreibung und Grenzflächenerscheinungen.** (Fachausschuß Verfahrenstechnik V.D.I., Arbeitsgruppe Zähigkeit und Plastizität, 29. September 1942.)

Im technisch idealen Gebiet der Vollschmierung gleitender Maschinenteile werden die Erscheinungen im Schmierfilm hydrodynamisch ausschließlich durch die Zähigkeit und sekundär im wesentlichen durch die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Temperatur beschrieben. Nähern sich die Maschinenteile bis in die Größenordnung ihrer Rauhigkeit, so wird das Gebiet der sogenannten Ausklinkzone mit einem Mindestreibungswert durchlaufen. Hier spielt die Abhängigkeit der Zähigkeit vom Temperaturfeld im Schmierfilm und vor allem auch die Abhängigkeit der Zähigkeit vom Druck eine größere Rolle. Bei einem mittleren Lagerdruck von z. B. 80 kg/cm² kann der Schmierschichthöchstdruck an vielen Stellen das zehnfache sein, wobei die Zähigkeit üblicher Maschinenöle bereits auch rund zehnmal so groß ist wie bei Normaldruck (Verf., Z. Ver. Dtsch. Ing. **42**, 1502, 1929). Wird der Schmierfilm durch größere Last, zu kleine Drehzahl, zu geringe Zähigkeit noch dünner, so kommt man ins Gebiet der Mischreibung mit Verschleiß, wachsenden Verlusten und Heißlaufgefahr. In diesem Gebiet spielen neben den wissenschaftlich noch wenig geklärten Laufeigenschaften der Metalle die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Öle eine ebenso entscheidende Rolle wie etwa bei den Schneid- und Bohrölen in der Metallbearbeitung. Wenn auch in diesen komplexen Vorgängen der Grenzreibung die Abhängigkeit der Zähigkeit vom Druck sehr wesentlich ist, so stehen doch im Vordergrund die Eigenschaften der an den Laufflächen adsorbierten Grenzschichten. Vorzugsweise werden sich in diesen monomolekularen Filmen vor allem polare Ölbestandteile finden. Man spricht zusammenfassend ohne genaueres Einzelwissen von der „Oiliness" oder dem Schmierwert. Die engsten Beziehungen dieses Wissensgebietes zur Schmiertechnik sind bisher durch die Messung der Benetzungswärmen im Zusammenhang mit praktischen Laufversuchen, zuletzt durch Wi. Büche (Petroleum 1931) an der Technischen Hochschule Karlsruhe 1930, hergestellt worden. Hier war für verschiedene Öle die Dauer des Notlaufs bis zum Versagen der Schmierung symbat den Benetzungswärmen gegenüber Karbonyl-Eisen. Die Zähigkeitscharakteristiken konnten diese Erscheinungen nicht erklären. Vergleiche auch neuere Untersuchungen von Kadmer, Kraftstoff **16**, 302 (1940). Neuerdings hat in das einschlägige Prüfwesen die sogenannte Vierkugelmaschine Eingang gefunden, die die Reibungscharakteristik zwischen tetraederförmig angeordneten $^1/_2$" Stahlkugeln bis zu extremer Belastung aufzeichnet (Engg. **1933**, 46). Diese Maschine dient insbesondere zur Untersuchung und Kennzeichnung von grenzflächenaktiven Zusätzen zu den Schmierölen, sogenannten Hochdruckzusätzen (amerikanisch: EP-Zusätze). Es gibt bereits Zusätze, die eine Steigerung der Kugeldrucke auf das Mehrfache bei reinen Ölen gestatten. Dabei treten in den entsprechenden Hertzschen Flächen Drucke von mehreren 10000 atü auf. Die Zusätze müssen, wie die Versuche von Hardy zeigen, polar und hochmolekular sein, wobei Einbau von Ester- oder Karboxylgruppen, von Schwefel, Chlor oder Phosphor vorteilhaft ist. Für die weitere Entwicklung dieses praktisch sehr wichtigen und besonders in Amerika gepflegten Gebietes sind in erster Linie weitere Messungen von Benetzungswärmen erforderlich, dann müssen nach dem Vorbild von Thiessen die Grenzschichten mittels Elektronenbeugung genau untersucht und vor allem geeignete mechanische Prüfverfahren ausgebildet werden. Eigenreferat.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Frey-Wyssling, A.-Zürich, **Über den Feinbau der Steinzellen.** (Cellulosechem. **10**, 55, 1942.)

Die bisher ausschließlich an den extrem anisotropen Faserzellen gemachten Beobachtungen sind unberechtigter Weise in der Querhauttheorie von Lüdtke, der Schachtelsystemtheorie von Wergin und der Backsteintheorie von Farr auch bei anderen Zellwänden angenommen worden. Eine allgemein gültige Theorie über den Aufbau der Zellwände muß auch für die Membranen anderer Zellarten gelten, so für die Parenchym-, Kollenchym- und Sklerenchymzellen. Bei den besonders dicken Steinzellen lassen sich aber im Gegensatz zu den Fasern weder Querelemente noch Fibrillen oder gar Dermatosomen nachweisen. Manchmal erscheinen sie nicht einmal geschichtet. Die vorliegenden polarisationsmikroskopischen Feststellungen wurden an den Steinzellen der Birne gemacht. Sie sind optisch negativ einachsig mit dem Zellradius als optische Achse. Die Größe der gemessenen Doppelbrechung kann gedeutet werden, wenn man annimmt, daß kristalline Zellulose-Mizellstränge in der Tangentialebene der Zellwand so weitgehend streuen, daß statistische Isotropie eintritt. Es ist zu berücksichtigen, daß der Gehalt an Lignin und Hemizellulosen (Xylan) die Doppelbrechung vermindert. R. E. Lg.

Buzágh, A. v., Budapest, **Über die Verhältnisse beim Herstellen künstlicher Kollagenfasern.** (Math.-naturwiss. Anz. Ung. Akad. Wiss. **60**, 99, 1941.)

Kalbssehnen wurden in verdünnter Essigsäure gelöst. Bei einer mittleren Konzentration der Essigsäure lassen sich die besten Fasern herstellen. Aus dem Gemisch, welches die Kollagenlösung darstellt, läßt sich der für die Faserbildung günstigste Teil durch Adsorption an pulverisierten Quarz gewinnen. R. E. Lg.

Lundgren, H. P., **Bildung von Fasern aus nichtfaserigen nativen Proteinen.** (J. Amer. chem. Soc. **63**, 2854, 1941.)

Alkyl-Aryl-Sulfonate und einige andere Stoffe, die als Reinigungsmittel Anwendung finden, haben eine bemerkenswerte Nebenwirkung auf die Gestalt einiger Proteinmoleküle: Ei- und Serumalbumin,

20-/3-/02-2

Glutenin, Kasein, Zein und Thyreoglobin werden durch sie aus der globulären in die entfaltete fadenförmige Gestalt übergeführt. Werden 4 ccm einer 4proz. Eialbuminlösung zu 10 ccm eines 5proz. Alkyl—Aryl-Sulfates gegeben und 2 ccm einer gesättigten Ammonsulfatlösung zugefügt, so lassen sich vor dem nach einigen Monaten erfolgenden Zähwerden der Masse lange Fäden daraus ziehen. [Die angenommene „Entwicklung" des gewickelt gewesenen Moleküls kann dann etwas fraglich erscheinen, wenn man berücksichtigt, daß sich auch aus Gelatine, die in konzentrierter $CaCl_2$-Lösung kalt verflüssigt ist, meterlange Fäden ziehen lassen. Das Glutinmolekül scheint doch im Vergleich zum Kollagenmolekül schon so weit abgebaut, daß ein weiteres Aufrollen schwerlich anzunehmen ist. Ref.] R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Fischer, Chr., und F. H. Müller-Leipzig, **Diffusion von Wasser in einer Folie als Ursache für elektrische Ströme.** (Naturwiss. **30**, 604, 1942.)

Es wurde erwartet, daß der 1859 von Quincke beim Strömen von Gasen oder Flüssigkeit durch ein Kapillarensystem beobachtete Effekt sich in abgeschwächtem Maße auch beim Diffundieren von Wasserdampf durch Folien aus organischen Stoffen äußern würde. Tatsächlich kann die Diffusion von Wassermolekülen einen elektrischen Strom von etwa 10^{-14} Amp. erzeugen. R. E. Lg.

Möglich, F., und R. Rompe, **Mechanismen der Energieausbreitung insbesondere bei biophysikalischen Vorgängen.** (Chemie **55**, 307, 1942.)

Von der Biophysik sind die Physiker darauf aufmerksam gemacht worden, daß an einem Punkte einer kondensierten Materie zugeleitete Energie in einem Abstand von 1000 Atomradien zur Auswirkung kommen kann. Das ist selbstverständlich in kondensierter Materie, in welcher infolge starker Überlappung der Elektronenwolken sich bänderartige Elektronenterme ausbilden. Aber auch bei größeren mittleren Atomabständen kann das möglich sein. Bei der ersteren, d. h. elektronischen Form der Energieausbreitung ist der Energietransport stets mit dem Transport einer elektrischen Ladung, also mit elektrischer Leitfähigkeit verbunden. Bei der zweiten Art, die durch Dipolresonanzkräfte bedingt ist, fehlt die elektrische Leitfähigkeit. Eine dritte Möglichkeit, der Transport durch Diffusion, wird nur geringe Bedeutung haben.

[Vor den Biophysikern hat schon W. Leczynski 1926 in einer Theorie des latenten AgBr-Bildes mit der ersteren Anschauung gerechnet. Und Referent versuchte in der „Medizinischen Kolloidlehre" 1932 eine Theorie der Nervenleitung durch Vereinigung der ersten und der dritten Möglichkeit. Ref.] R. E. Lg.

Gleysteen, L. F., und M. Harris, **Säure- und Basenbindungsvermögen des Seidenfibroins.** (J. Res. nat. Bur. Stand. **26**, 71, 1941.)

Von HCl werden 0,13 Milliäquivalente/g, von NaOH mehr als 0,9 gebunden. Nach der Titrationskurve müssen 0,13 bis 0,17 Milliäquivalente an freien Karboxylgruppen vorhanden sein. Die Annahme daß die starke Bindung von OH-Ionen teilweise bedingt ist durch die phenolischen OH-Gruppen des Tyrosins wird gestützt durch den Rückgang an gebundenem Alkali durch vorhergehende Methylierung des Fibroins. R. E. Lg.

Anglade-Thévenet, S., **Einfluß verschiedener Anionen auf die optische Dichte von Suspensionen des Gummigutts.** (C. R. Séances hebd. Acad. Sci. **212**, 704, 1941.)

Bei den durch Einguß alkoholischer Lösungen von Gummigutt oder Mastix in Wasser hergestellten Suspensionen vermindert Zugabe von Natriumoleat oder Kaliumpalmitat die Teilchengröße. Das wird auf Verminderung der Oberflächenspannung zurückgeführt. Kapillaraktive Stoffe, wie Isoamylalkohol, Terpentinöl, Thymol oder Menthol in der alkoholischen Lösung vermindern nicht die optische Dichte, sondern erhöhen sie oft. R. E. Lg.

v. Kiss, A., und V. Acs-Universität Szeged, Ungarn, **Zur Bestimmung von Ionengewichten nach der Dialysenmethode. 2. Fehlerquellen der Meßmethode.** (Z. anorg. allg. Chem. **247**, 190, 1941.)

Über die Bestimmung von Ionengewichten nach einer von Brintzinger und Mitarbeiter ausgearbeiteten Methode (Z. anorg. allg. Chem. **196**, 55, 1931) wurden im Laufe der Zeit mehrere Untersuchungen bekannt. So wurde von Schmitz-Dumont die Brauchbarkeit dieses Verfahrens zur Bestimmung des Hydratationsgrades besprochen (Z. anorg. allg. Chem. **226**, 33, 1936 und **227**, 347, 1937). Ferner haben Jander und Spandau (Z. physik. Chem., Abt. A **185**, 325, 1939 und Z. anorg. allg. Chem. **196**, 36, 1931) Cellophan und Cuprophan zur Bestimmung von Ionengewichten als ungeeignet befunden, während Cellafilter sich als verwendbar erwiesen. Wegen der großen Bedeutung, die der Dialysenmethode zukommt, schien es den Verff. wünschenswert, die Fehlerquellen dieser Methode auf Grund ihres eigenen Versuchsmaterials zu besprechen. Es wurde hierbei auch experimentell erwiesen, daß der Wert der aus den Dialysenkoeffizienten berechneten Ionengewichte von der benutzten Membran abhängig ist. D.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Schorning, R.-Zelluloseforschungszentrale Arnsberg i. W., **Verwendung von neuartigen gläsernen Druckgefäßen (Autoklaven) aus Jenaer Glas im chemischen Laboratorium.** (Chem. Fabrik **15**, 46 1942.)

Nach eingehender Beschreibung von gläsernen Autoklaven wird auf die mannigfachen Vorteile derselben vor den metallenen Druckapparaturen hingewiesen. So entfallen bei den Glasgeräten die Metallkorrosionserscheinungen und die hierdurch mitunter bewirkte katalytische Beeinflussung der Reaktion. Vorteilhaft erscheint auch die leichte Reinigungsmöglichkeit und die Möglichkeit, die Reaktion bequem zu verfolgen. Da die gläsernen Autoklaven (bis zu 3 Stück auf einmal) in das Heizbad (Thermostat) eingehängt werden, ist einer Wandüberhitzung wie bei den Metallautoklaven vorgebeugt. Da die gläsernen Druckapparate verschieden groß hergestellt werden können, sind praktisch beliebig kleine Materialmengen anwendbar. Nähere Versuchsergebnisse mit der beschriebenen Apparatur sollen noch mitgeteilt werden. D.

Graefe, E.-Dresden, **Warum die dicken Gasschläuche?** (Chem. Fabrik **15**, 54, 1942.)

Vergleichende Versuche mit verschieden dicken Gasschläuchen zeigten, daß durch Anwendung dünner

Schläuche die Flammenhöhe des Bunsenbrenners nur unwesentlich beeinträchtigt wird und auch beim Dreibrenner für die meisten Arbeiten noch genügend hoch ist. Was den Literverbrauch betrifft, so war beim gewöhnlichen Bunsenbrenner fast kein Unterschied feststellbar, während beim Teclu- und beim Dreibrenner sich ein etwas größerer Stundenverbrauch ergab, was aber in den meisten Fällen kein Hindernis gewesen wäre, dünnere Schläuche zu verwenden. Die zu den Versuchen benützten Schläuche hatten ein Metergewicht von 80—85 g bei einem äußern Durchmesser von 13 mm und einem inneren von 9 mm, während die dünnern Schläuche ein Metergewicht von 35 bis 40 g bei 9 mm äußerem und 6 mm innerem Durchmesser besaßen. Neben den kleinen Nachteilen der letzteren ergaben sich bedeutende Vorteile gegenüber den dicken Schläuchen, die vor allem in der über 50proz. Materialersparnis sowie in der bessern Handlichkeit gelegen sind. Verf. schlägt vor, für Leitungen, wo Gummi nicht unbedingt nötig ist, entsprechende Bleirohre zu verwenden. D.

Asinger, F.-Leuna, **Verfahren zur Abspaltung von Halogenwasserstoff aus höhermolekularen Alkylhalogeniden ohne Verschiebung der Doppelbindung.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 660, 1942.)

Die bekannten Verfahren zur Ortsbestimmung eines Halogenatoms sind teilweise auf höhermolekulare Alkylhalogenide nicht anwendbar, oder es treten bei der Abspaltung des Halogenatoms unerwünschte Nebenreaktionen auf, wie Isomerisierung, Bildung von Alkoholen, Äthern oder kernalkylierten Produkten, oft tritt auch eine Verschiebung der Doppelbindung ein. Mit relativ guter Ausbeute und ohne merkbare Wanderung der Doppelbindung gelingt aber die Abspaltung von Halogenwasserstoff, wenn das höhermolekulare Alkylhalogenid mit Silberstearat oder Silberpalmitat in Benzollösung bei 200—250° im versilberten oder verbleiten Autoklaven behandelt wird. Bei den primären Halogeniden entsteht dabei der Stearin- bzw. Palmitinsäureester, dieser spaltet sich bei höherer Temperatur in Fettsäure und Olefin. Bei den sekundären Alkylhalogeniden, z. B. bei den Chlorierungsprodukten der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe, geht die Spaltung leichter als bei den primären, nämlich schon bei 200° vor sich. Durch Umsetzung von n-Dodezylbromid mit Silberstearat konnte z. B. Dodezylen (1) erhalten werden.
W. G. Be.

Asinger, F.-Leuna, **Gesetzmäßigkeiten bei der Abspaltung von Halogenwasserstoff aus höhermolekularen Alkylhalogeniden.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **75**, 664, 1942.)

Mit Hilfe des vom Verf. beschriebenen Verfahrens zur Abspaltung von Halogenwasserstoff aus höhermolekularen Alkylhalogeniden mit Silberstearat konnte erstmalig die Gesetzmäßigkeit der Substitution und Abspaltung von Halogen bei höhermolekularen Kohlenwasserstoffen untersucht werden. Bei der Dehalogenierung endständiger Alkylhalogenide mit Silberstearat entsteht, neben geringen Mengen Isomerisierungsprodukten, nur das endständige Olefin, während bei sekundären Alkylhalogeniden zwei isomere Olefine entstehen können, je nachdem, ob das Halogen leichter mit dem Wasserstoffatom des rechten oder linken C-Atoms reagiert. Weil bei der Substituierung das sekundäre Wasserstoffatom einer Methylengruppe 3,25mal häufiger reagiert als ein primäres Wasserstoffatom einer Methylgruppe, war zu vermuten, daß bei der Halogenwasserstoffabspaltung das gleiche relative Verhältnis in der Reaktionshäufigkeit der einzelnen primären und sekundären Wasserstoffatome bestünde. Es konnte am Beispiel der Dechlorierung von 2-Chlor-dodecan mit Hilfe von Silberstearat in der Tat gezeigt werden, daß etwa 67 Proz. Dodezylen (2) und etwa 33 Proz. (endständiges) Dodezylen (1) entsteht. W. G. Be.

Dobrowsky, A.-Köln-Ehrenfeld, **Kieselgallerte als neuer Elektrolytgrundstoff in Trockenelementen.** (Z. Elektrochem. **48**, 467, 1942.)

Zunächst wird das Prinzip der gebräuchlichen Trockenelemente geschildert. Verf. schlägt die Verwendung einer Kieselgallerte an Stelle des bisher verwendeten Weizenmehls vor. Aus Kieselgallerte vom spez. Gewicht 1,035 mit etwa 10 Proz. SiO_2 läßt sich unter Zufügung des gebräuchlichen Ammoniumchlorids und geringer Mengen Zink- und Quecksilberchlorid ein in elektrischer und mechanischer Hinsicht befriedigender Elektrolyt für Trockenelemente herstellen. Vom chemischen Standpunkt aus kann die Kieselgallerte wegen ihrer Indifferenz als ideal bezeichnet werden. Die Kieselgallerte ergibt mit dem Elektrolyten eine homogene Phase. Nach Aufnahme von Salzen neigt sie weder zur Synärese (spontane Trennung eines Kolloids in eine feste und in eine flüssige Phase), noch zur Thixotropie (Verflüssigung eines erstarrten Gels durch mechanische Verformung). Mit Kieselgallertelektrolyt hergestellte Batterien erfüllen die DIN-Vorschrift. W. G. Be.

Waldschmidt-Leitz, E.-Prag, **Enzymatische Analyse der Eiweißstruktur.** (Forsch.-Ber. Zellwolle-Kunstseide-Ring **2**, 27, 1942.)

Solange man den Abbau nicht mit bestimmten einzelnen Enzymen vornahm, konnten die physikalischen und kolloidchemischen Beobachtungen zu einer Abwendung von Emil Fischers Peptidstruktur veranlassen. Letztere wird aber gestützt durch den Befund von einfachen ganzzahligen Verhältnissen der enzymatischen Einzelleistungen. Auch die Ergebnisse der fraktionierten Hydrolyse von synthetischen Peptiden führt dazu, daß die langen Peptidketten von mehr als 100 Aminosäureresten so aufgebaut sind, daß bestimmte Aminosäuren in bestimmten Abständen voneinander periodisch wiederkehren.

Zu der hier angewandten chromatographischen Analyse durch Trypsin aus Clupein oder Clupean erzeugten Spaltprodukten wird als Adsorbens die Bleicherde „Filtrol-Neutrol" benutzt. Sie zeigt nach der Entwicklung die einzelnen Adsorptionsschichten dadurch an, daß sie dort ihre Eigenfärbung verliert. Zum quantitativen Eluieren hat sich Pyridin bewährt. Für die Adsorbierbarkeit ist die Häufigkeit der basischen Reste bestimmend. So zeigen die Diaminosäuren Arginin, Lysin und Histidin entsprechend ihrer in dieser Reihenfolge abgestuften Basizität eine abgestufte Adsorbierbarkeit an Bleicherden und Eluierbarkeit aus den Adsorbaten. Auch Gemische von Monoaminosäuren und solche von Dikarbonsäuren lassen sich in ähnlicher Weise trennen.

Eine vereinigte tryptische und ereptische Verdauung mit nachfolgender chromatographischer Analyse wird angewandt zum Studium der bei verschiedenem p_H oder Temperatur verschiedenen Wirkungen des Formaldehyds auf Kasein. K. H. Gustavson hatte angenommen, daß er hauptsächlich durch Reaktion mit den freien Aminogruppen der Diamino-

20-13-102-2

säuren vernetzend wirke. Nach A. Küntzel soll es eine Reaktion des Aldehyds mit dem Wasserstoff der Peptidverbindungen selbst sein. Die Resultate stehen eher mit Küntzel im Einklang. Eine Reaktion mit der NH_2-Gruppe ließ sich dann nicht nachweisen, wenn das Kasein nicht heiß gehärtet worden war. Dagegen erfolgt die Bindung des Chinons an Kasein wahrscheinlich nur über die freien Aminogruppen. R. E. Lg.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Stranz, D.-Leipzig, **Untersuchungen der Himmelshelligkeit in der Umgebung der Sonne.** (Veröff. Geophysikal. Inst. Leipzig **1940**, 229.)

Die Atmosphäre bildet für die Sonnenstrahlung ein Filter, in dem einmal selektive Absorption der Gasmoleküle und Gasionen, ferner Streuung an Gasmolekülen (Rayleighs Gesetz) und kleinsten suspendierten Teilchen (r kleiner als Wellenlänge λ) und schließlich noch Auslöschung von Staub (r größer als λ) stattfindet. Die gesamte Strahlenenergie wird also aufgeteilt und an der Erdoberfläche teils als direkte Sonnenstrahlung, teils als „Himmelsstrahlung" gemessen. Der Rest wird in den Weltenraum reflektiert oder in andere Energieart umgewandelt.

Hier wird die Einwirkung des Aerosols in Form von trübendem Staub und Dunst in der Atmosphäre, ausgedrückt durch den Trübungsfaktor, auf die Himmelsstrahlung behandelt. Statistische Erhebungen ergaben einen befriedigenden Korrelationsfaktor zwischen der Himmelshelligkeit in einem bestimmten Sonnenabstand und dem Trübungsfaktor. Das gilt vor allem für das kurzwellige Licht, dagegen nicht für den roten Spektralbereich. Wegen der Verknüpfung des Reinheitsgrades der Atmosphäre mit der Lebensgeschichte einer Luftmasse legt auch die Himmelshelligkeit ein Zeugnis davon ab.

Zuweilen ergibt der „Streuungsexponent" nicht eine konstante Funktion vom Teilchenradius, sondern zeugt für bestimmte Radien-Maxima. Diese zeigen sich in Form von Beugungskreuzungen um die Sonne. — Für die Beugungskränze (Glorien, Halos) werden als Streuteilchen die Wolkenelemente (Aerosole) gewissermaßen in statu nascendi verantwortlich gemacht. Nur Kerne oder besser sogenannte „Unterkerne" im Vorkondensationsstadium, also trockner Dunst, bilden Kränze mit den beobachteten Winkelradien. Kleinste Tröpfchen oder Kristalle (Eis) wirken kaum mit. Die Beobachtungen zeigen fast immer Absinken in der Atmosphäre und damit die Bildung von Inversionen, in denen schichtweise Teilchen mit fast gleichem Radius sich in größerer Menge ansammeln können. R. E. Lg.

Kreutz, W., **Ein Beitrag zum Nebelfroststudium.** (Z. angew. Meteor., Das Wetter **58**, 137, 1941.)

Der Ansatz an unbehandelten Körpern ist geringer als bei den mit Zaponlack behandelten. Noch größer ist der nach einer Oberflächenbehandlung mit säurefreier Vaseline. R. E. Lg.

Francis-Boeuf, Cl., **Über den Gehalt einiger fluviomariner Sedimente an Chloriden.** (C. R. Séances hebd. Acad. Sci. **213**, 657, 1941.)

An Flußmündungen ist der Chloridgehalt des Schlammes höher als der des überstehenden Wassers. Indem Mollusken und Würmer sich in diesen einwühlen, finden sie auch bei stärker ausgesüßtem Wasser noch Lebensmöglichkeit. R. E. Lg.

Bricard, J., **Bestimmung der Tropfenzahl in der Volumeinheit und die relative Feuchtigkeit in den Wolken.** (C. R. Séances hebd. Acad. Sci. **214**, 439, 1942.)

Durchsaugen der Nebelluft durch ein Rohr, wobei die Tröpfchen durch ein Feld von 15000 Volt zur Wand getrieben werden. Die Tröpfchen werden dort von einem präparierten Papier aufgefangen und können gezählt werden. [Ref. hat dazu ein Papier vorgeschlagen, das durch Einreiben von feinpulverigem Kupferbromid geschwärzt ist. Die Wassertröpfchen erzeugen weiße Flecke.] R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Merkel, H., **Zur Histologie der Lungengefäße.** (Beitr. pathol. Anat. **105**, 176, 1941.)

Einspruch gegen die ältere Auffassung, daß der Ausgleich hydrostatischer Druckunterschiede in der Lunge rein mechanisch erfolgt, d. h. ohne vasomotorische Regelung. Außer den pulsatorischen Kaliberschwankungen erfahren die Lungengefäße eine rhythmische Quer- und Längsdehnung durch die Atembewegungen. Die starke Entwicklung der elastischen Elemente im Gefäßsystem der Lunge ist dem angepaßt. R. E. Lg.

Geitler, L.-Wien, **Die innere Polyploidie pflanzlicher und tierischer Gewebe.** (Forschg. Fortschr. **18**, 255, 1942.)

Die früher als selbstverständlich geltende Annahme, daß normalerweise die Chromosomenzahl vielzelliger Organismen in allen Körperzellen die gleiche sei, trifft nach neueren Untersuchungen nicht zu. Sowohl bei Tieren wie bei Pflanzen sind Zellen gewisser Gewebe gefunden worden, in denen die Chromosomenzahl die 2-, 4-, 8-, 16-, sogar bis zum 1028fachen der als normal angenommenen Zahl betragen kann. [Diese Zahlenfolge, die immer eingehalten wird, spricht natürlich für eine Aufeinanderfolge einzelner Verdoppelungen. Ref.] Die Kerne und damit die Zellen werden dadurch größer. Die Zellvergrößerung durch bloße Wasseraufnahme ist dagegen nicht als Wachstum zu bezeichnen. Die Polyploidierung der Kerne ist spezifisch für die betreffenden Gewebe und steht im engsten Zusammenhang mit seinem spezifischen Bau und seiner Funktion.

Über den Mechanismus dieser „Endomitose" sagt Geitler: Die Längsteilung der Chromosomen im Zellkern findet wie bei einer gewöhnlichen Mitose statt. Nur bleibt die Kernmembran erhalten und es wird keine Spindel ausgebildet, welche die Chromosomenhälften auf zwei Tochterzellen verteilt. [Verhindert das Nichtübertreten des Kerninhalts im Protoplasma die Spindelbildung? Ref.] Hier wird der Vergleich mit der Colchizinwirkung gemacht.

Im Gegensatz zur normalen Mitose wird bei der Endomitose der Stoffwechsel nicht gestört. Die Gewebe können weiter wachsen, ohne in ihrer Funktion gehemmt zu sein. Gerade in Organen mit besonders gesteigerter Arbeitsleistung (Drüsen) zeigen sich Riesenkerne und Riesenzellen. Die Vielzahl der Gene

wird ebenfalls bedeutungsvoll sein. Beziehungen bestehen wahrscheinlich zum rhythmischen Kernwachstum, d. h. dem Vergrößern der Kernvolumina in bestimmten Geweben nach dem Schema von Verdoppelungsreihen. Auch Beziehungen zur direkten Kernteilung (Amitose) werden vermutet. Letztere würde demnach auch eine erbgleiche Teilung sein.

R. E. Lg.

Süllmann, H.-Basel, **Über die Lipoxydase.** (Verh. Ver. Schweiz. Physiologen **1942**, Juni.)

Die Lipoxydase aus den Leguminosensamen dialysiert nicht durch Cellophan, läßt aber dabei die unwirksamen Globuline, die fast $^1/_3$ des Gesamtproteins sind, ausfallen. Verdauung durch Pepsin oder Trypsin, Fällbarkeit durch Ammonsulfat oder Azeton sprechen für die Eiweißnatur des wirksamen Prinzips. R. E. Lg.

Banga, I., und A. Szent-Györgyi, **Studien über Struktur und Funktionen des Protoplasmas, VII.** (Enzymol. Acta biocatalyt. **9**, 106, 1940.)

In der Zelle sind die Proteinmizellen nicht koaxial orientiert. Man findet daher keine Stäbchendoppelbrechung. Überall im Organismus, wo eine feste Struktur aufgebaut wird, müssen stäbchenförmige Elemente dazu verwandt werden, wo dagegen Beweglichkeit erforderlich ist, globuläre Formen, so sind die Proteine der Sekrete, Enzyme und Hormone, die Transportproteine des Serums, die Reserveproteine (z. B. Ovalbumin) und gewisse intrazelluläre Enzyme (wie Lactazidodehydrogenase) globulär gebaut. Trotzdem trifft man im Organismus sehr wenig Fadenmoleküle. Sie kommen nur vor bei Proteinen mit speziellen Funktionen (Myosin, Keratin, Kollagen, Fibrin). Das hat seinen Grund darin, daß die Gerüstproteine der Zellen bisher der Untersuchung nicht zugänglich waren. Es wurden nur leichte, mit Salzlösung extrahierbare Proteine von globulärem Bau untersucht, und eine Doppelbrechung war nur da zu beobachten, wo infolge der funktionellen Beanspruchung eine koaxiale Einstellung der Mizellen vorlag, wie in der Muskulatur.

Wird z. B. Nierengewebe mit einer konzentrierten Kochsalzlösung extrahiert, so geht etwa ein Drittel der Proteine in Lösung, wobei die Struktur der Zellen des extrahierten Gewebes erhalten bleibt, denn die extrahierten globulären Proteine beteiligen sich nicht am Aufbau des Eiweißgerüstes. Das Gerüsteiweiß läßt sich durch konzentrierte Kochsalzlösung extrahieren, da die einzelnen Mizellen nicht, wie bei der Muskulatur, regelmäßig angeordnet und durch intermizellare Zwischenräume getrennt sind. Dagegen eignet sich zur Desaggregation des Proteins eine konzentrierte Harnstofflösung (30 Proz. Harnstoff gelöst in Edsallscher Lösung [0,6 m KCl, 0,01 m Na_2CO_3, 0,04 m $NaHCO_3$]). Ein großer Teil des Nierengewebes geht unter Quellen in Lösung. Nach Abzentrifugieren vom Ungelösten bekommt man eine schleimige Lösung mit starker Thixotropie, die nach Verdünnen mit Harnstofflösung eine intensive Strömungsdoppelbrechung hat. Nach der Messung des isoklinen Winkels sind in der Lösung, ähnlich wie beim Myosin, sehr lange Fadenmizellen. Verdünnt man die Lösung auf das 5fache mit Wasser und säuert schwach an, so fällt das Protein wieder aus, wodurch sich die Trennung des extrahierten Strukturproteins von den löslichen Proteinen ermöglichen läßt. Der Niederschlag löst sich wieder in konzentrierter Harnstofflösung und die Lösung hat wieder Strömungsdoppelbrechung. Die konzentrierte Lösung läßt sich auch in Fadenform niederschlagen, und der Faden kann röntgenoskopisch untersucht werden. Die gemessenen Dimensionen einer Proteinmizelle sind: 9,5, 4,6 und 2,75 Å. Die Dimensionen stimmen mit denen des Myosins und Keratins überein, jedoch sind ihre Proteine anders aufgebaut. Die Verff. nennen das aus dem Gerüsteiweiß der Niere herausgelöste Protein „Renosin", es beträgt etwa 30 Proz. des Gesamteiweißes (Strukturprotein I). Das Renosin hat, wie das Myosin, Eigendoppelbrechung, jedoch ist diese negativ, d. h. die Indexellipse der Brechung liegt nicht, wie beim Myosin, in der Längsachse des Moleküls, sondern senkrecht dazu, außerdem enthält das Renosin im Gegensatz zum Myosin nicht extrahierbaren Phosphor, es ist ein Nukleoproteid. Weitere Unterschiede zwischen Renosin und Myosin sind: Bei Verdünnen der Renosin-Harnstofflösung mit Wasser verschwindet die Strömungsdoppelbrechung, bei Myosin wird sie erst deutlich, Alkalien und Harnstoff verstärken die Strömungsdoppelbrechung des Renosins und zerstören die des Myosins. Myosin ist nicht thixotrop.

Mittels einer alkalischen Harnstofflösung (30 Proz. Harnstoff, 2 Proz. NaOH) und durch 5 Minuten langes Erwärmen auf 60° läßt sich das übrige, morphologisch noch erhaltene Gerüsteiweiß vollständig in Lösung bringen. Die Lösungen des Strukturproteins II haben auch Strömungsdoppelbrechung und verhalten sich bezüglich Fällbarkeit und Wiederauflösen in alkalischer Harnstofflösung ähnlich wie Strukturprotein I. Auffällig ist ihre Beständigkeit gegenüber Alkalien, selbst nach 15 Minuten langem Kochen mit 2proz. NaOH bleibt die Strömungsdoppelbrechung erhalten. Die Lösung von Strukturprotein II ist nicht einheitlich, da auch die Kernsubstanz durch Alkali gelöst wird.

Auch andere Organe und Gewebe verhalten sich in Harnstofflösung ähnlich wie die Niere, mit Ausnahme der Pankreas. Sie wird vollständig gelöst, die Lösung ist jedoch nicht thixotrop, gibt aber eine Strömungsdoppelbrechung, die jedoch auf die sich bildenden Seifen zurückzuführen ist. Nach Ausätherung der Lipoide verschwindet die Strömungsdoppelbrechung der Harnstofflösung der Pankreas wieder, während sie in den Lösungen anderer Organe erhalten bleibt. Untersucht wurden Leber, Gehirn, Nerven, Brustdrüse, Karotis, Lymphknoten, Embryonen, Ehrlich-Karzinom und -Sarkom, Rous-Sarkom und -Pankreas. Besonders zähe visköse Lösungen mit starker Strömungsdoppelbrechung gaben Embryonen, Lymphdrüsen und Mäusesarkome, bei ihnen läßt sich das Gerüsteiweiß schon mit konzentrierter Kochsalzlösung desaggregieren. Die Muskulatur enthält neben Myosin auch ein Strukturprotein mit negativer Strömungsdoppelbrechung, und zwar die quergestreifte Muskulatur des Rumpfes und der Extremitäten 40 bis 50 Proz. Myosin und 12 Proz. negativ doppelbrechendes Protein, die Herzmuskulatur (des Schweines) 30 Proz. Myosin und 35 Proz. negativ doppelbrechendes Protein.

Im allgemeinen scheinen die Strukturproteine labile Bestandteile der Zelle zu sein. Denn wird das Nierengewebe in gemahlenem Zustand eine Stunde lang bei 37° aufbewahrt oder über Nacht bei 0° im Eisschrank aufgehoben, so gibt die Harnstoffextraktion einen dünnflüssigen Extrakt, der nicht mehr doppelbrechend ist. Wird das Organ dagegen in toto aufbewahrt, so bleibt die Strömungsdoppelbrechung der Lösung erhalten. Um dem Einwand zu begegnen,

daß die ursprünglichen Moleküle keine stäbchenförmigen Gebilde, sondern globuläre Formen seien, die erst durch die konzentrierte Harnstofflösung aufgerollt und in Stäbchen desaggregiert werden, wurden globulär gebaute Proteine, wie Kasein, Ovalbumin, Edestin, Laktalbumin und Gelatine, in Harnstofflösung gebracht. Die Lösungen ergaben keine mit denen der Strukturproteine vergleichbaren Strömungsdoppelbrechungen.

Einige Vira, wie z. B. der Tabakmosaikvirus, sind ebenfalls Fadenmoleküle. Da früher, abgesehen von Proteinen mit spezieller Funktion (wie Myosin usw.) keine Eiweißmoleküle von Stabform aus pflanzlichen oder tierischen Geweben isoliert werden konnten, hielt man die Form dieser Virusmoleküle für einen Beweis ihrer exogenen Natur, ebenso ihren Nukleinsäuregehalt. Da nun nach Szent-Györgyi das Gerüsteiweiß der verschiedensten pflanzlichen und tierischen Gewebe ebenfalls Fadenmoleküle besitzt und aus Nukleoproteiden gebildet wird, ist dieser Beweis hinfällig. Szent-Györgyi hält es sogar für nicht ausgeschlossen, daß der Tabakmosaikvirus ein Nukleoproteid sei, das aus dem Gerüsteiweiß des Tabakblattes aus irgendwelchen Gründen freigeworden sei und in einer Suspension erhalten bleibe. Der Gegeneinwand des verschiedenen immunologen Verhaltens des Proteins des Tabakmosaikvirus gegenüber den Proteinen des Tabakblattes sei nicht stichhaltig, da bisher nur die löslichen Proteine des Tabakblattes immunologisch untersucht werden konnten, nicht dagegen die des Gerüsteiweißes, aus dem der Virus hervorgehen kann. C. Dittmar.

VII. Technische Kolloidforschung.

a) Aerosole, Staub, Entstaubung.

v. Biehler, A., **Staubbekämpfung in der Photofabrik.** (Photogr. Ind. **37**, 62, 1940.)

Neben der rein optischen Filterwirkung ist die chemische Wirkung des Staubes auf die Emulsionsschicht meist stärker erkennbar, weil die Wirkung von Bestandteilen des Staubes sich durch Diffusion weiter ausbreitet. Textilfasern können durch darin enthaltene Farbstoffe, Metallsalze, H_2S usw. seitwärts schädlich wirken. [Sie können aber auch wichtige lösliche Bestandteile der Schicht, wie sensibilisierende Farbstoffe usw., aus der Nachbarschaft adsorbieren. Die starke Verbreiterung einer abgebildeten Kontaktprobe von Tintenschrift ist zu deuten durch die seitliche Ausbreitung der in der Tinte enthaltenen Säure im beschriebenen Papier. Ref.]

Neben den in Photofabriken üblichen Filtervorrichtungen werden auch die Beregnungsanlagen beschrieben. [Steinkohlenstaub wird dabei viel leichter niedergeschlagen als der fettreichere Braunkohlenstaub. Man hat ohne sonderlichen Erfolg dem Regenwasser Benetzungsmittel zugesetzt. Sie hätten gewirkt, wenn man den Staub selbst damit hätte überziehen können. Ref.] R. E. Lg.

b) Metallurgie.

Chaudron, G. und L. Moreau, **Der Zustand und die Diffusion des Wasserstoffs in reinem Eisen bei gewöhnlicher Temperatur.** (C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **213**, 790, 1941.)

Durch Elektrolyse und durch Säurebeize entstandener Wasserstoff verhalten sich nach dem Eindringen in das Eisen ganz verschieden. Ersterer erhöht die Brinell-Härte, letzterer nicht. Bei ersterem erzeugen die ins Gitter eingebauten H-Atome eine Gitterverzerrung. Der beim Abbeizen entstandene Wasserstoff liegt dagegen zwischen den Kristalliten. Nicht die Menge, sondern der Ort der Ablagerung ist maßgebend. R. E. Lg.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Hofmann, U.-Universität Rostock, **Neues aus der Chemie des Tons.** (Chemie **55**, 283, 1942.)

Röntgenographische und kolloidchemische Untersuchungen an Ton wurden vom Verf. vor längerer Zeit bekanntgegeben (Kolloid-Z. **47**, 539, 1934). Seither ist die Forschung auf diesem Gebiet sehr tätig gewesen. Es hat sich in vielen gut untersuchten Fällen gezeigt, daß die Träger der charakteristischen Eigenschaften der Tone kristalline Tonmineralien sind. Hierbei ist für jeden Ton derjenige Mineralanteil der wichtigste, der kolloide Größenordnung besitzt. Die meisten Tonmineralien sind wasserhaltige Aluminiumsilikate. Unter diesen sind drei Gruppen von besonderer Bedeutung, die Gruppe des Kaolinits, des Montmorillonits und der glimmerartigen Tonmineralien. Der Verf. gibt in der vorliegenden Mitteilung nur einen Ausschnitt der Ergebnisse, bei deren Ermittlung er selbst und seine Mitarbeiter (E. Maegdefrau u. a.) beteiligt war. Die Untersuchungen erstreckten sich auf die Mineralien der genannten drei Gruppen, deren Strukturen eingehend beschrieben werden. Neben den Mineralien dieser Gruppen werden noch weitere Mineralien angeführt, welche mitunter die wesentliche Substanz der Tone bilden. D.

Harman, C. G., und F. Fraulini, **Abhängigkeit der Eigenschaften von Kaolin von der Korngröße.** (Ber. Dtsch. keram. Ges. **23**, 426, 1942.)

Nur bei den feineren Fraktionen besteht eine einfache Beziehung zwischen der scheinbaren Oberfläche (Korngröße) und der wirksamen Oberfläche, die sich in der Basenaustauschfähigkeit, Benetzungswärme und Trockenschwindung äußert. Erstere gibt am einfachsten Auskunft über die wirkliche Oberfläche. R. E. Lg.

Johnson, A. L., und F. H. Norton, **Voluntersuchung über den Ton, II.** (J. Amer. ceram. Soc. **24**, 189, 1941.)

Zur Peptisierung ist die bevorzugte Adsorption der OH-Ionen an aktiven Stellen der Spaltebenen sowie Ausbildung einer diffusen Doppelschicht und Ionenaustausch notwendig. Das wird bei Vorhandensein einwertiger Kationen erleichtert. Zwischen den Alkalihydroxyden ist kein Unterschied. Bei Anwesenheit von schwer entfernbaren Ca- und ähnlichen Kationen haben Na-Silikat und -Karbonat einen Vorteil vor NaOH, weil durch sie die Ca-Ionen in schwerlösliche Komplexe übergeführt werden. R. E. Lg.

d) Photographie.

Sheppard, S. E., R. H. Lambert und R. D. Walker, **Optische Sensibilisierung von Silberhaloiden durch Farbstoffe, II.** (J. chem. Physics **7**, 426, 1939.)

W. Lescynski (1926) hat darauf aufmerksam gemacht, daß durch die Belichtung eines Moleküls adsorbierten Farbstoffs 20 oder mehr Ag-Atome entstehen können. Man muß entweder einen „physikalischen Transport" der Energie annehmen oder irgendeine Kettenreaktion, durch welche das Farbstoffmole-

kül sich regeneriert. R. W. Gurrey und N. F. Mott (1938) nehmen an, daß das entionisierte Farbstoffmolekül ein Elektron von einem Br-Ion des Gitters zurückbekommt. Der Mechanismus wird aber nicht geklärt. Die von J. Franck und E. Teller (J. chem. Physics 6, 861, 1938) angenommene Energieleitung ist wahrscheinlicher.

Es wird hier festgestellt, daß die spektrale Absorption des Erythrosins auf dem AgBr-Kern eine andere ist als die des freien Erythrosins oder der Na-Verbindung. Sie entspricht vielmehr der Absorption des Erythrosinsilbers. Wird reines Erythrosinsilber dem Licht ausgesetzt, welches es absorbiert, so tritt keine Bildung von elementarem Silber ein, während mit Erythrosin gefärbtes AgBr beträchtliche Mengen von elementarem Ag und Br gibt. Die von Erythrosinsilber aufgenommene Energie wird zu den Br-Ionen des Gitters geleitet werden. R. E. Lg.

James, T. H., **Mechanismus der photographischen Entwicklung, III.** (J. Amer. chem. Soc. **62**, 3411, 1940.)

Metallisches Ag katalysiert nicht die Reduktion aus dem Ag-Thiosulfatkomplex durch Na-Stannit. Dagegen finden in anderen Fällen Beschleunigungen durch Zugabe von metallischem Ag statt, z. B. bei der Wirkung des Stannits auf eine Lösung von AgJ in KJ. [Es ist daraus nicht ersichtlich, ob Beziehungen zu der von Volmer beobachteten Beschleunigung der Entwickler-Oxydation durch metallisches Silber bestehen. Denn es könnte sich hier auch um seine Wirkung auf vorhandenes übersättigtes Ag handeln. Ref.] R. E. Lg.

f) Gerberei.

Gustavson, K. H.-Waldemarsvik (Schweden), **Sulfitablauge als Rohstoffquelle für Gerbstoffe.** (Svensk Pappers-Tidn. **45**, 193, 1942. — Papier-Fabr. (Lit.) **40**, 38, 1942.)

Die aus Sulfitablauge gewonnenen Ligninsulfonsäureverbindungen werden irreversibel an die Hautproteine gebunden. Dadurch verschlechtert sich aber die Hydrothermostabilität der Haut. Hoch- und niedrigmolekulare Produkte verhalten sich dabei so wenig verschieden, daß man einen falschen Dispersitätsgrad nicht für das ungünstige Verhalten verantwortlich machen kann. Die chemischen Ursachen für das fehlende Gerbvermögen werden gekennzeichnet durch den Vergleich mit anderen aromatischen Verbindungen mit ähnlichen Atomgruppen, z. B. Verbindungen von einfachen Phenolen und Sulfosäuren bis zu hochmolekularen Polyphenolen und Sulfosäurederivaten. Dieser Vergleich weist darauf hin, daß in diesen Ligninverbindungen eine unzureichende Anzahl von Phenolgruppen vorhanden ist und daß deren Anordnung in der Molekülkette ungeeignet ist. Vorschläge zur chemischen Umgestaltung nach dem bewährten adstringierenden Typ von Gerbstoffen werden gemacht.

Als Zusatzmittel bei der vegetabilischen Gerbung kommt Sulfitablauge in Betracht. Sie wirkt als p_H-Regulator (Puffer), als Lösungs- und Bleichextrakt und als Füllstoff beim Nachgerben kräftigerer Ledersorten. R. E. Lg.

g) Kautschukchemie.

Gaade, W., und R. Houwink-Delft, **Temperaturmessungen an Schwammgummikissen.** (Kautschuk **18**, 67, 1942.)

6 verschiedene Schwammgummikissen werden auf ihren Gebrauchstemperaturverlauf untersucht und die aufgefundenen Werte mit denen eines Kapokkissens verglichen. Sie wurden ermittelt, indem man eine Person auf dem Stuhle Platz nehmen ließ und mit Hilfe von Thermoelementen den Wärmeverlauf des Kissens bis zur Erreichung eines konstanten Endwertes bestimmte. Es zeigte sich, daß der Wärmeanstieg bei ungefähr sämtlichen Materialien der gleiche ist und sich auch in der Endtemperatur keine größeren Differenzen zeigen. Bei Verwendung eines Schwammgummikissens besonders guter Entlüftung, des Avéolékissens, lagen die Endtemperaturen meist rund 2° unterhalb des Wertes für Kapok. H-J. Orthmann.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Kinet, J., und R. Coutrez, **Neue Untersuchungen an Gelatine.** (Bull. Soc. chim. Belgique **50**, 195, 1941.)

Bei einer aus Knochen mit dem CaO-Verfahren hergestellten Gelatine wurde der isoelektrische Punkt nach dem potentiometrischen Verfahren zwischen 4,7 bis 5,0 bestimmt. Bei einer nach dem SO_2-Verfahren hergestellten lag er zwischen 5,6 bis 5,9. R. E. Lg.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Kullgren, C.-Stockholm, **Untersuchungen über Nitrozellulose.** (Ingen. Vet. Akad. Handl. **1942**, Nr. 165.)

Das Vorkommen von S, vielleicht in Form eines sauren Schwefelsäureesters, in den mit Hilfe von H_2SO_4 hergestellten Nitrozellulosen war bekannt. Beim Liegen in destilliertem Wasser geben sie durch Hydrolyse H_2SO_4, HNO_3 und etwas HNO_2. Beim Lagern nach ihrer Nitrierung nimmt diese Hydrolysierfähigkeit ab. Das zeigt sich auch darin, daß der Verbrauch von (sehr verdünnter) NaOH zum Neutralisieren der Nitrozellulose mit dem Altern abnimmt. Salzgehalt des Wassers vermindert die Hydrolyse. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Naumann, K.-Frankfurt a. M., **Über das Färben mit Pflanzenfarbstoffen.** (Chemie **55**, 311, 1942.)

Über das Färben mit Naturfarbstoffen, vom praktisch-textilchemischen Standpunkt betrachtet, ergeben sich zwei Fragen. Die eine bezieht sich auf die Möglichkeit, mit den künstlichen Farbstoffen Farbtöne von derselben Wirkung herzustellen wie mit den Naturfarbstoffen, die zweite betrifft die Echtheit der Naturfarbstoffe im Vergleich mit den synthetischen Farbstoffen. Die diesbezüglichen Untersuchungen ergaben, daß man mit den künstlichen Farbstoffen alle Farbtöne der Naturfarbstoffe erreichen kann. Die zweite Frage läßt sich nach den angestellten Untersuchungen dahin beantworten, daß es keine Naturfarbstoffe gibt, die in ihren Färbungen den entsprechenden Färbungen mit künstlichen Farbstoffen in der Echtheit überlegen sind, und daß umgekehrt mit wenigen Ausnahmen die Färbungen der Naturfarbstoffe minder echt sind, als die Färbungen mit synthetischen Farbstoffen. D.

n) Wasser.

Wesly, W.-Ludwigshafen, **Die Verwendung von heiß entkieseltem und mit Wofatit enthärtetem Wasser zur Speisung von Höchstdruckkesseln.** (Z. Ver. Dtsch. Chem. **15**, 41, 1942.)

Das neue Aufbereitungsverfahren für Höchst-

druckspeisewasser wird eingehend beschrieben und besteht im wesentlichen darin, daß das heiße (97°) Rohwasser zunächst mit einem aus Dolomit gewonnenen Hydrat entkarbonisiert und entkieselt wird. Das über Magnomasse gefilterte, mit Schwefeldioxyd neutralisierte und entgaste Heißwasser wird hieraus mit Wofatit (P-Harz) enthärtet und mit Ammonsulfat und Diammonphosphat versetzt. Das so gewonnene Speisewasser enthält 0,25 mg/Liter Kieselsäure, 160 bis 200 mg/Liter Abdampfrückstand, 0,015° Resthärte, 8—11 mg/Liter als Natriumkarbonat gebundene Kohlensäure. Der aus dem Speisewasser erzeugte Höchstdruckdampf ist kieselsäure- und alkalifrei; er enthält 6—8 mg/Liter Ammoniak, sein Abdampfrückstand beträgt 1 mg/kg. D.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Wolf-Heidegger, G., **Der histochemische Nachweis von Vitamin C im Epithel des Plexus chorioideus.** (Schweiz. med. Wschr. **71**, 347, 1941.)

Die Verteilung des reduzierten Silbers in diesem Gewebe deutet darauf hin, daß die im Blut hauptsächlich in reversibel oxydierter Form vorhandene Askorbinsäure vom Golgi-Apparat dieser Zellen reduziert und so an den Liquor abgegeben wird. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Alder, K., und E. Ruden, **Zur Kenntnis der Polymerisationsvorgänge: X. Über das dimere Acrolein.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 920, 1941.)

Im Anschluß an die Untersuchungen über das dimere Methylvinylketon wurde auch die Dimerisation des Acroleins untersucht. Es zeigte sich, daß diese genau den gleichen Verlauf nimmt, wie die Dimerisation des Methylvinylketons. Es entstand das 2-Formyl-2, 3-dihydropyran. Der Strukturbeweis wurde durch Oxydation, Reduktion und andere thermische Umsetzungen erbracht. W. G. Be.

Bücherbesprechungen.

Einführung in die qualitative chemische Analyse. Von Prof. Dr. R. Fresenius und Dr. A. Gehring. Unter Mitarbeit von O. Fuchs und M. Vulpius. Gr. 8°. VIII, 207 Seiten mit 64 Tabellen. (Braunschweig 1942, Verlag Vieweg & Sohn.) Preis brosch. RM 9.—, geb. RM 11.—.

Das Buch gründet sich inhaltlich und didaktisch auf die reichen Erfahrungen des Hauses Fresenius und im besonderen auf die „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse" von C. Remigius Fresenius. Neben diesem umfangreichen und ausführlichen Lehr- und Nachschlagebuch ist die vorliegende „Einführung" als ausgesprochener Unterrichtsleitfaden für den Gebrauch Studierender im Vollpraktikum eines Semesters gedacht; sie beschränkt sich auf die im engeren Sinn analytisch wichtigen Tatsachen und deren notwendigste Erläuterungen und überläßt deren tiefere Verankerung in den Grundlehren der allgemeinen Chemie anderweitigen Unterrichtsgelegenheiten.

In traditioneller Stoffanordnung werden zunächst in knapperer Auswahl die analytisch bedeutungsvollen Reaktionen der wichtigsten Kationen und Anionen — in den Gleichungen leider nicht als Ionenreaktionen formuliert — sowie die Reaktionen einiger Elemente und sogar einiger organischer Verbindungen behandelt, welch letztere gewöhnlich in den Praktikumsbüchern zur qualitativen Analyse nicht berücksichtigt werden. Ein II. Teil entwickelt den systematischen Verlauf der qualitativen Analyse nach Vorproben, Auflösemaßnahmen und Ermittlungsgängen für die wichtigsten Kationen und Anionen unter jeweils durch die Natur der Analysensubstanzen bedingten Umständen. Dieses Kapitel, das weitgehend dem Analysengang nach C. R. Fresenius folgt, wird vorwiegend in Form sehr ausführlich ausgearbeiteter umfangreicher Tabellen wiedergegeben, auf die übrigens das etwas ungewöhnliche Format des Buches zugeschnitten ist. Der III. Teil bringt nachtragend die Reaktionen weiterer Kationen (der sog. „selteneren" Elemente), weiterer Anionen, die man sonst allerdings nicht von den im I. Teil behandelten zu trennen pflegt, sowie die Gruppentrennungen beider und ihre Einordnung in den gesamten Analysengang. Etwas aus dem Zusammenhang losgelöst erscheint im Anhang inmitten einiger Zusammenstellungen über Laboratoriumsreagenzien und Löslichkeitsverhältnisse der von W. Fischer und Mitarbeitern aufgestellte Trennungsgang der erweiterten $(NH_4)_2S$-Gruppe, der zweckmäßiger in den Hauptteil des Buches einzufügen wäre.

Obschon heute kein Mangel an guten Unterrichtsanleitungen zur qualitativen Analyse besteht, muß es lebhaft begrüßt werden, daß dies neue Einführungsbuch dem Hochschulunterricht die Tradition des Laboratoriums Fresenius noch unmittelbarer zugänglich und nutzbar macht, zumal diese auch in dem im Erscheinen begriffenen großangelegten Handbuch der analytischen Chemie, herausgegeben von R. Fresenius und G. Jander, maßgebend fortwirken wird. Heinrich Menzel (Dresden).

Inleidig tot de Physische Chemie, de Kolloidchemie in het bizonder voor Biologen en Medici. Von Dr. H. R. Kruyt. 8. Auflage. 8°. 186 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (Amsterdam 1942, H. J. Paris.) Preis brosch. fl. 3.—, geb. fl. 5.—.

Eine vorhergehende Auflage dieser physikalischen Chemie und Kolloidchemie für Biologen und Mediziner ist in der Kolloid-Zeitschrift günstig besprochen worden. In dieser achten Auflage sind nur einige Abänderungen vorgenommen worden, die sich bei der Prüfung von Studenten als wünschenswert erwiesen. Die Art der Darstellung möge aus der wörtlichen Wiedergabe des Abschnittes über die Thixotropie gekennzeichnet werden:

„Ein Gelatine-Gel wird beim Erwärmen auf etwa 40° C wieder zum Sol. Es gibt andere Gele, die einfach durch kräftiges Schütteln wieder Sole werden. Läßt man das so geformte Sol ruhig stehen, so gelatiniert es wieder, so daß man den Übergang Gel–Sol endlos wiederholen kann. Diese Erscheinung hat den Namen Thixotropie (thixein = Schütteln, tropein = verändern) erhalten." — So sind auch die anderen Erscheinungen in einer, den Biologen genügenden Form behandelt. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Elektrophysiologie. In zwei Bänden. **II. Band: Spezielle Elektrophysiologie.** Von Hans Schaefer. 8°. 404 Seiten, mit 99 Abb. (Wien 1942, Franz Deuticke.) Preis br. RM 30.—.

Was im ersten Band (1940) grundsätzlich behandelt worden war, findet hier seine Anwendung. Ein Drittel des Buches ist dem Elektrokardiogramm gewidmet. Auch der, welcher ständig mit dem Ekg

arbeitet, wird besonders in diesem Abschnitt viel Anregung finden. Denn hier konnte Schaefer viel eigenes Neues unterbringen. Nach dem Herzen folgen die anderen tierischen Organe, in denen sich nennenswerte bioelektrische Vorgänge abspielen. Es ist Schaefer geglückt, das Einheitliche in all diesen Vorgängen hervorzuheben, ob sie nun den Muskel, den Nerv, die Haut usw. betreffen. Selbst das elektrische Organ einiger Fische, das über 800 Volt Spannung hervorrufen kann, steht dem quergestreiften Muskel mit der motorischen Endplatte sehr nahe. Die bioelektrischen Vorgänge in den Pflanzen mußten wegen Raummangels ausgelassen werden. Sonst wäre Gelegenheit gewesen, auch hier die vorher behandelten Aktionsströme, Erregungsleitung, Refraktärstadien, Reizgesetze, Blockaden usw. nachzuweisen. Jedenfalls sind diese elektrischen Prozesse keine Abfallvorgänge nebensächlicher Art. „Die universelle Eigenschaft der Rhythmenerscheinung fordert gebieterisch eine Theorie, die ohne jede spezielle anatomische Annahme aus allgemeinsten Gesetzen heraus die Erscheinung erklärt." Das ist vorläufig noch ein Programm für die Zukuft, ebenso wie das, was die einfache Deutung der Bioelektrizität überhaupt betrifft. An ihm weiter mitzuarbeiten ist auch die Kolloidlehre berufen. Wer dazu bereit ist, findet hier die biologischen Grundlagen. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Die Cerebrospinalflüssigkeit. Untersuchungsmethoden und Klinik. Von Dr. med. Fr. Roeder und Dr. med. O. Rehm †. 8°. VIII, 186 Seiten, mit 1 Farbtafel, 58 Textabbildungen. (Berlin 1942, Springer-Verlag.) Preis RM 16.80.

Das Buch will vor allem bewährte Untersuchungsmethoden und Neuerungen auf diesem Gebiete sammeln, daneben aber auch die Grundlagen der klinischen und differentialdiagnostischen Auswertbarkeit von Liquorbefunden behandeln. Mit der ausgezeichneten Lösung ersterer Aufgabe hat es auch dem Kolloidchemiker manches zu geben, sind doch vielerlei auch ihn angehende Fortschritte in der Technik der Kolloidreaktionen, in Ermittlungen von Ferment- und Vitamingehalt, Hormonspiegel usw., in der kritischen Prüfung von Methoden zur Erfassung von Gesamteiweiß und einzelner Eiweißfraktionen im Liquor wie in den Ergebnissen zur Physik des normalen und pathologischen Liquors erzielt worden. Für die Methoden zur Erfassung der Permeabilität an der Blut-Liquor- und an der Blut-Hirn-Schranke werden eingehende neue Untersuchungen gefordert. Aus dem allgemeinen Teile der Schrift mögen an dieser Stelle vor allem Goldsol-, Mastix-, HCl-Collargol-, Benzoe- und Paraffinreaktionen, sowie refraktometrische, interferometrische, Dichte-, spektrographische und Bestimmungen der Oberflächenspannung neben jüngst erhaltenen photoelektrischen Befunden und der Abschnitt von der Blut-Liquorschranke vor anderen hervorzuheben sein; aber auch die Wassermann-Reaktion und erste thanatologische Ergebnisse werden ebenso wie Entnahmeverfahren, Physiologie, Chemie und Zytologie erörtert. Befunde am tierischen Liquor werden dabei einem abschließenden Abschnitt zugewiesen. Ebenso folgen im speziellen Teile des Werkes, der sich in 20 Abschnitten mit bestimmten pathologischen Verhältnissen am menschlichen Liquor befaßt, zwei weitere Abschnitte über die relativ spärlichen Befunde aus der Pathologie des tierischen Liquors. Bei überraschender Fülle des Stoffes ist das Werk durch die übersichtliche, gut gegliederte Darstellung eine vorzügliche Einführung in ein noch viel zu wenig beachtetes Gebiet geworden, die trotz lückenhafter Anführung der Literatur neben andern Schriften ihren Platz behaupten und vom Benutzer gerade wegen der knappen Fassung geschätzt werden wird.

Pfeiffer (Bremen).

Jahresberichte 1941 über Kunstseiden und Zellwollen. Von Dr.-Ing. Hans Truttwin. 8°. 233 Seiten mit 52 Abb. (München 1942, Franz Eder-Verlag.) Preis brosch. RM 14.40, geb. RM 15.—.

Wie auch auf einigen anderen Gebieten der angewandten Chemie, erscheinen die wissenschaftlichen sowie technischen Arbeiten und Abhandlungen auf dem Gebiete der Zellulose, der Kunstseide und Zellwolle in zahlreichen Zeitschriften, so daß also auch hier das Schrifttum recht zerstreut ist und es daher auch nicht leicht ist, einen allgemeinen Überblick über die Neuerungen auf diesem Gebiete zu gewinnen, zumal das recht umfangreiche Schrifttum über Textilhilfs- und Textilveredelungsmittel in zahlreichen Fachzeitschriften und Patentschriften untergeht. Daher wird der vorliegende Jahresbericht sicherlich einen guten Zweck erfüllen, nämlich den der Zusammenfassung der wesentlichen Neuerscheinungen und Fortschritte des Jahres 1941. Im wesentlichen bringt das Buch eine Zusammenstellung von Referaten einer großen Zahl von Abhandlungen und kurze Inhaltsangaben von Patentschriften. Eine Unterteilung in die Abschnitte: Forschung, Rohstoffe, Herstellung, Textile Verarbeitung, Veredelung, Ausrüstung, Prüfung und Untersuchung, Wirtschaftliches, Bücher des Jahres und Neuheiten des Marktes erleichtern die Orientierung sehr, so daß das Buch auch vorteilhaft als Nachschlagwerk dienen kann.

W. Scheele (Celle).

Unsere Lebensmittel und ihre Veränderungen. Mit einer Darstellung der Lehre von der Kochwissenschaft. Von Dr. Wilh. Ziegelmayer, Oberreg.-Rat beim Oberkommando des Heeres. Mit zahlreichen Versuchen für Kurse und Unterricht. Gr. 8°. Dritte erweiterte Auflage. XVI, 418 Seiten mit 87 Abbildungen. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 12.—, geb. RM 13.50.

In rascher Folge hat sich der vor etwa $1^1/_2$ Jahren in dieser Zeitschrift besprochenen 2. Auflage nun schon die dritte beigesellt, ein unverkennbares Anzeichen dafür, daß das Buch von W. Ziegelmayer einem breiten Bedürfnis Rechnung trägt. Wie der Verfasser selbst angibt, präsentiert es sich, veranlaßt durch die widrigen Zeitläufte, im wesentlichen in unveränderter Gestalt, ist aber durch die Rede erweitert, die anläßlich der Eröffnung des Institutes für Kochwissenschaft in Frankfurt gehalten worden ist.

Was in der Besprechung der 2. Auflage hervorgehoben worden ist, muß hier wiederholt werden. Es ist eine Fülle des Stoffes und der Tatsachen aus jenen Bereichen der Physik, der Botanik, der Zoologie, der Mikrobiologie, der Chemie, der Ernährungsphysiologie, der Lebensmitteltechnologie usw. zusammengetragen, die das Gebiet von Nahrung und Ernährung ausmachen. Das Buch ist dadurch für den Leser ein sehr wertvoller Ratgeber und vermittelt zugleich, die Vielfältigkeit der zur Erörterung anstehenden ungelösten Probleme aufzeigend, mannigfache Anregung. Straffere Gliederung des Stoffes und Verbreiterung der wissenschaftlichen Tatsachen zur Erklärung der sich an unseren Lebensmitteln vollziehenden Verände-

rungen, 2 Ziele, wie sie dem Verf. nach seinen Angaben im Vorwort vorschweben, würden den Wert des nach Inhalt und Diktion nützlichen und zeitgemäßen Buches noch erheblich steigern.

K. Täufel (Dresden).

Fortschritte der Lebensmittelforschung. Arbeitsbericht über Lebensmittelfrischhaltung. Von Dr. R. Heiss. Mit einem Geleitwort von W. Ziegelmayer. (Wehrmacht-Verpflegung. Schriftenreihe für Fragen der Soldatenernährung und der Gemeinschaftsverpflegung. Herausgegeben von der Arbeitsgemeinschaft Ernährung der Wehrmacht, Band 2.) 8°. VIII, 209 Seiten mit 110 Abbildungen. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis geb. RM 9.—.

Inhalt und Umfang des vorliegenden Buches seien durch die behandelten Themen aufgezeigt: Technologie des Kühlens und Gefrierens von Lebensmitteln, Kaltlagerung von Fleisch und Fleischwaren, von Fischen, Frischhaltung von Fetten, von Eiern, Kaltlagerung von Obst und Gemüse, Gefrieren von Fleisch, von Fischen, von Obst und Gemüse, Trockengemüse, Verbesserung der Verpackung für Lebensmittel, Meßtechnik und Apparatebau.

Es handelt sich um die Darstellung der Ergebnisse von zweckwissenschaftlicher Forschungsarbeit auf dem Gebiete der Vorratspflege der Lebensmittel und zwar um Arbeiten, die im wesentlichen auf den Autor selbst und seine Mitarbeiter G. Kaess, F. Kiermeier, G. Krumbholz, J. Wolf und N. Wolodkewitsch (Reichsinstitut für Lebensmittelfrischhaltung in Karlsruhe bzw. Institut für Lebensmittelforschung in München) zurückgehen und die, zumeist in der Zeitschriftenliteratur bereits veröffentlicht, hier eine abgerundete Darstellung unter zusammenfassenden Gesichtspunkten erfahren.

Das Buch vermittelt ein überaus reiches Tatsachen- und Erfahrungsmaterial und ist als ein wertvoller Beitrag zu dem für die Volks- wie für die Soldatenernährung gleich wichtigen Gebiet der Wissenschaft und Technologie der Vorratspflege der Lebensmittel zu betrachten. Die Darstellung ist klar und präzise, die Problemstellung stets umfassend herausgearbeitet, noch offene Arbeitsgebiete sind anregend aufgezeigt. Das Buch — ein Sachregister würde es mit Vorteil ergänzen — wird allen, die es mit den Fragen der Vorratspflege der Lebensmittel, sei es vom Standpunkt der Wissenschaft, der Technologie oder der Wirtschaft aus, zu tun haben, zuverlässiger Ratgeber sein und wertvolle Anregungen vermitteln.

K. Täufel (Dresden).

Patent-Teil.

Mitteilung aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik, Aussig.

Neuere Verfahren zur Herstellung von oberflächenaktiven Kontakten und Kontaktträgern.

Von Dr.-Ing. Franz Kainer (Krczil).

Behördlich aut. und patentamtl. beeideter Zivilingenieur für technische Chemie.

(Fortsetzung)

Zur Entfernung der auf dem Kontakt niedergeschlagenen hochmolekularen Stoffe ist ein Verfahren vorgeschlagen worden, nach welchem über den Kontakt für kurze Zeit ein wasserstoffreicheres Gasgemisch, das 2,5 bis 10 Teile Wasserstoff auf einen Teil Kohlenoxyd enthält, geleitet wird[54]). Dabei geht die Katalysierung der Kohlenwasserstoffbildung weiter. Bevor man auf das wasserstoffreiche Gas umschaltet, kann man den Katalysator für kurze Zeit mit einem Lösungsmittel behandeln.

Bei dieser Arbeitsweise benutzt man zweckmäßig zwei oder mehr Kontakträume, in denen man abwechselnd das Synthesegas und das wasserstoffreichere Gas leitet.

Bei der Synthese mit einem Gas, das Kohlenoxyd und Wasserstoff im Verhältnis 1 zu 2 enthält, ist nach 28 Tagen die Aktivität des Katalysators so weit gesunken, daß sich nur noch 50 ccm flüssige Kohlenwasserstoffe je Kubikmeter Mischgas bilden statt der Höchstmenge von 85 ccm. Nach zweitägigem Behandeln mit einem Gas, das 4 Teile Wasserstoff auf 1 Teil Kohlenoxyd enthält, werden nach Umstellung auf Synthesegas wieder 95 ccm Benzin je Kubikmeter erzeugt.

[54]) Franz. P. 853302, Ital. P. 373532, Internationale Koolwaterstoffen Synthese Mij.; Internationale Hydrocarbon Synthesis Co.

Nach Feststellungen von O. Roelen und W. Feist[55]) kann man die Lebensdauer der Kataysatoren auch dadurch wesentlich verlängern, daß man diejenigen Stoffe, welche sich im Katalysator ablagern und das Erlahmen bewirken, wie z. B. hochschmelzende Paraffine, kurzfristig wieder aus dem Katalysator entfernt, bevor diese Stoffe die katalytische Wirksamkeit nennenswert beeinträchtigen.

Die Entfernung der nichtflüchtigen Reaktionsprodukte kann z. B. durch das Herauslösen dieser Stoffe mittels Lösungsmitteln, z. B. mit Benzol, Alkoholen oder geeigneten Fraktionen der bei der Synthese selbst erzeugten Öle, erfolgen. Diese Extraktion kann im Syntheseofen selbst vorgenommen werden.

Die nichtflüchtigen Reaktionsprodukte können auch dadurch entfernt werden, daß man die Kontaktmasse mit Wasserstoff oder wasserstoffhaltigen Gasen oder Wasserdampf behandelt, welche für sich allein oder im gegenseitigen Gemisch miteinander bzw. einzeln nacheinander angewendet werden können. Diese Behandlung kann schon bei den niedrigen Synthesetemperaturen selbst ausgeführt werden.

Die Zeitabstände, innerhalb deren man die Wiederbelebung vornimmt, können in großen Grenzen schwanken. Läßt man z. B. zwischen jeder Wiederbelebung einen geringen Abfall der katalytischen

[55]) DRP. 701846, Ruhrchemie A. G.

Wirksamkeit von z. B. 5 Proz. zu, so genügt es, wenn die Wiederbelebung in Abständen von mehreren, z. B. 8 Tagen, vorgenommen wird. In je kürzeren Zeitabständen man die Wiederbelebung vornimmt, um so geringer wird der zwischenzeitliche Leistungsabfall.

Ein Kobalt-Thoriumoxyd-Kieselgur-Kontakt wird z. B. bei etwa 185 bis 190° mit einem Mischgas beschickt, das aus 28 bis 29 Proz. Kohlenoxyd, 56 bis 60 Proz. Wasserstoff, Rest aus Kohlendioxyd und Stickstoff, besteht. Alle 24 Stunden wird jeweils 1 Stunde lang Wasserstoff bei 180 bis 185° in der gleichen stündlichen Menge wie vorher das Synthesegas durch den Katalysator geschickt. Die während der Synthese gebildeten und im Katalysator enthaltenen hochmolekularen Paraffinkohlenwasserstoffe werden dabei teils als hochschmelzendes Paraffin oder als hochsiedende Öle, teils als Methan oder andere gasförmige Kohlenwasserstoffe, herausragen. Unmittelbar nach der Wasserstoffbehandlung wird wieder über den Katalysator Mischgas geleitet, und dieser liefert dann sogleich wieder 100 bis 110 g flüssige Produkte je Kubikmeter Mischgas. Auf diese Weise gelingt es, den Betrieb auf viele Monate fortzuführen, ohne daß frischer Katalysator wieder eingebracht werden muß. Für den Fall, daß ein Teil der zu entfernenden, höher molekularen Kohlenwasserstoffe möglichst unverändert aus dem Katalysator herausgebracht werden soll, wird der Katalysator zuerst mit Wasserdampf und dann erst mit Wasserstoff behandelt.

Auf die vorbeschriebene Weise kann man zwar die Wirkungsdauer des Kontaktes verlängern, die Leistungsabnahme des Katalysators aber im Laufe der Zeit nicht verhindern.

Nach Feststellungen von O. Roelen, H. Heckel und F. Hanisch[56]) kann man den entparaffinierten Kontakt vollständig regenerieren, wenn man ihn bei erhöhten Temperaturen mit Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltenden Inertgasen unter Anwendung außerordentlich hoher Gasströmungsgeschwindigkeiten behandelt. Die verwendeten Strömungsgeschwindigkeiten müssen über 500 cbm je Stunde und qm Kontaktquerschnitt liegen. Besonders zweckmäßig sind stündliche Strömungsgeschwindigkeiten von etwa 1000 cbm je qm Kontaktquerschnitt.

Wegen der erforderlichen großen Gasmengen führt man das Wasserstoffgemisch zweckmäßig im Kreislauf durch die Syntheseapparatur. Hierbei ist es vorteilhaft, wenn die zurückkehrenden Gase vor ihrem Wiedereintritt in den Kontaktofen von sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie z. B. Kohlendioxyd und Wasserdampf, möglichst vollständig befreit werden. Die Entfernung des Wasserdampfes kann dabei durch Tiefkühlung erfolgen, während das Kohlendioxyd mit geeigneten Adsorptionsmitteln entfernt wird. Hierbei ist die Reinigung wenigstens so weit zu treiben, daß das zurücklaufende Gasgemisch je Kubikmeter weniger als 2,5 g Kohlenstoffoxyde und weniger als 1 g Wasserdampf enthält.

Ein aus 28 Proz. Kobaltmetall, 1,3 Proz. Thoriumoxyd, 2,5 Proz. Magnesiumoxyd und 60 Proz. Kieselgur bestehender Kontakt wird z. B. mit einem 27 Vol.-Proz. Kohlenoxyd und 53 Vol.-Proz. Wasserstoff enthaltenden Gasgemisch zur Synthese von Kohlenwasserstoffen verwendet. Die Betriebstemperatur bzw. die entstehenden Syntheseprodukte zu verschiedenen Betriebszeiten sind aus der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen.

Betriebszeit in Stunden	Betriebstemperatur	Kontraktion in Vol.-Proz.	Flüssige Syntheseprodukte g/cbm Idealgas
0— 600	185°	68	132
600—2800	190°	65	120
2800—3400	192°	62	105

Nach Ablauf von 3400 Betriebsstunden wird der Kontakt zunächst entparaffiniert und dann $5^1/_2$ Stunden lang je Kubikmeter Kontaktraumquerschnitt stündlich mit 700 cbm eines Gasgemisches behandelt, das 75 Vol.-Proz. Wasserstoff und 25 Vol.-Proz. Stickstoff enthält. Diese Gasbehandlung wird bei 192° begonnen und unter langsamer Temperatursteigerung durchgeführt. Hierbei erreicht man nach 90 Minuten 200°, nach 120 Minuten 250°, nach 150 Minuten 300°, nach 180 Minuten 350°. Zwischen der 180. und 210. Minute fand eine Behandlungstemperatur von 450° Anwendung.

Hierauf wird der Kontakt mit dem obenerwähnten Synthesegas bei 185° von neuem in Betrieb genommen. Er liefert hierbei von der 3400. bis 4000. Betriebsstunde durchschnittlich 69 Proz. Kontraktion und 136 g/cbm flüssige Syntheseprodukte, hat mithin seine alte Aktivität zurückgewonnen. Beim weiteren Syntheseverlauf verhält er sich wie ein frisch hergestellter Katalysator.

Zum Vergleich wird der Kontakt von Zeit zu Zeit in der üblichen Weise bei geringer Strömungsgeschwindigkeit mit einem Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch (75 Vol.-Proz. Wasserstoff und 25 Vol.-Proz. Stickstoff) zwischenregeneriert, wobei eine teilweise Paraffinentfernung eintritt. Hierzu benützt man stündlich etwa 50 Kubikmeter Gasgemisch je Quadratmeter Kontaktraumquerschnitt und setzt diese Behandlung etwa 20 Stunden lang fort. Sie findet unter folgenden Bedingungen statt:

1. Regenerierung nach 1100 Stunden bei 188°,
2. Regenerierung nach 1800 Stunden bei 190°,
3. Regenerierung nach 2300 Stunden bei 195° und
4. Regenerierung nach 2800 Stunden bei 200°.

Wird der Kontakt auch nach 3400 Stunden Betriebsdauer nochmals in der üblichen Weise 20 Stunden lang mit 50 cbm Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch je Quadratmeter Kontaktquerschnitt behandelt, dann muß die Synthese bei 196° fortgesetzt werden. Sie zeigt von der 3400. bis 4000. Stunde eine Kontraktion von nur 60 Proz. und liefert an flüssigen Kohlenwasserstoffen nur 96 g/cbm Idealgas.

Durch die Behandlung mit schnellströmendem Wasserstoff wird die Syntheseausbeute demgegenüber auf 136 g/cbm gesteigert.

Nach einer gewissen, gegebenenfalls mehrere Monate betragenden Zeit läßt sich jedoch auch durch Anwendung des vorbeschriebenen Verfahrens eine Regenerierung des Kontaktes mit technisch brauchbarem Ergebnis nicht mehr erzielen. Der Katalysator muß zu diesem Zeitpunkt aus der Kontaktapparatur entfernt werden.

Diese Entfernung des erschöpften Katalysators aus dem Kontaktraum ist sehr schwierig, da der Kontaktraum von zahlreichen Kühlrohren und von quer zu diesen Rohren liegenden, in kleinen Abständen voneinander angeordneten Blechen, die den Wärmeübergang begünstigen, durchsetzt ist.

[56]) DRP. 722706, Ruhrchemie A. G.

Bei der mechanischen Entfernung wird die körnige Masse in den nicht erreichbaren Räumen, vor allem zwischen zwei übereinanderliegenden Rohren, zusammengedrückt und zum Zusammenbacken gebracht, was die Entleerung dieser Teilräume noch wesentlich erschwert.

Eine Entfernung des Katalysators auf chemischem Wege, etwa in Anlehnung an die zur Entfernung von Kesselstein und ähnlichen Rückständen bekannten Verfahren ist hier ausgeschlossen, weil der Katalysator nach der Regenerierung wieder verwendet werden muß.

Nach W. Baumann[57]) kann man jedoch die im Kontaktraum befindliche Katalysatormasse durch Behandlung mit Natronlauge mechanisch so weit zum Zerfall bringen, daß sie sich anschließend leicht auf mechanischem Wege herauslösen läßt.

Zur Entfernung der Kontaktmasse wird die Apparatur mit Natronlauge gefüllt und nach einer gewissen Dauer der Einwirkung die Masse hierauf auf mechanischem Wege entfernt. Die Auflockerung kann durch Einführen von Dampf in den Kessel gefördert werden. Zur mechanischen Entfernung der Masse wird nach Beendigung der Behandlung mit Lauge Preßluft, Dampf oder heißes Wasser zwischen die einzelnen Rohre und Bleche eingeblasen. Daneben können Bürsten und andere mechanische Mittel verwendet werden.

In der Fig. 1 ist eine zur Durchführung dieses Verfahrens geeignete Vorrichtung schematisch dargestellt.

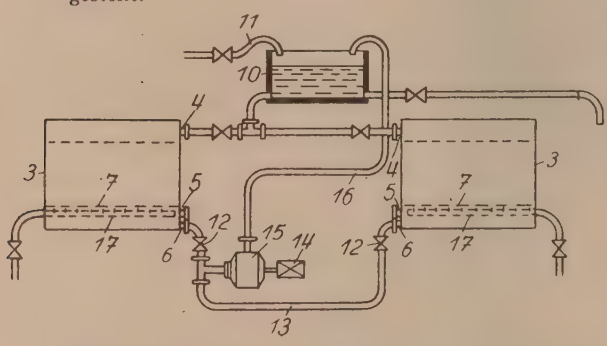


Fig. 1. Vorrichtung zur Entfernung des erschöpften Kontaktes aus der Syntheseapparatur.

An dem von zahlreichen Kühlwasserrohren und quer dazu liegenden Blechlamellen durchsetzten Kessel 3 wird oben durch ein Rohr 4 Gas zugeleitet und unten durch ein Rohr 5 abgesaugt. Der gesamte Innenraum des Kessels, insbesondere auch alle Teilräume zwischen den Lamellen und den Rohren, ist mit dem aus Kobalt, Thoriumoxyd und Kieselgur bestehenden körnigen Kontakt gefüllt. Der Kontakt ruht dabei auf einem aus mehreren Klappen bestehenden Sieb 7. Bei der Entfernung der Masse aus dem Kessel werden die Siebe nach unten geklappt, und die herabfallende Masse wird von einem Förderband aus dem Kontaktraum nach außen geführt.

Zwecks Entfernung der körnigen Masse aus dem Kontaktraum wird an die Rohre 4 jedes Kessels 3 über Ventile ein Mischbehälter 10 angeschlossen, welcher Natronlauge enthält. Zur Bereitung der Lauge wird der Behälter 10 durch ein Rohr 11 mit Wasser gefüllt, dem Ätznatron beigegeben wird. Die Konzentration der Lauge beträgt im allgemeinen 20 bis 25 Proz., doch kommt man vielfach auch mit einer Konzentration von 10 bis 15 Proz. aus. Der Lauge wird ferner Zinkstaub beigemengt. Durch Öffnen der Ventile wird die Flüssigkeit in die Kessel 3 geleitet. An die Rohre 6 jedes Kessels ist über Ventile 12 eine Saugleitung 13 angeschlossen, die über eine durch Motor 14 angetriebene Pumpe 15 und eine Leitung 16 die Lauge aus den Kesseln in den Mischbehälter 10 zurückfördert. Man kann daher die Lauge im Kreislauf durch die Kessel 3 fließen lassen, so daß die mechanisch ablösende und auflockernde zusätzliche Wirkung des Metallstaubes zur Geltung kommt.

Während der Einwirkung der Flüssigkeit wird in den Kesseln 3 Wärme zugeführt, und zwar entweder mittels der ohnehin im Kontaktraum vorhandenen Rohre oder durch ein bei 9 eingeführtes, mit mehreren Öffnungen versehenes Dampfrohr 17, aus dem der Dampf zwischen die einzelnen Blechlamellen geblasen wird, um so die Flüssigkeit in Bewegung zu halten.

Nach einer gewissen Zeit wird die Lauge aus den Kesseln entfernt und die Dampfzufuhr abgeschaltet. Sodann werden die Deckel 18 abgenommen, die Siebklappen 7 werden geöffnet und das darunter befindliche Förderband wird in Tätigkeit gesetzt. Die durch die Laugenbehandlung zum Zerfall gebrachte Kontaktmasse fällt dann zum größten Teil auf das Förderband. Übrigbleibende Teile können ohne merkliche Schwierigkeiten auf mechanischem Wege durch von oben eingeführte Bürsten usw. entfernt werden.

Die auf diese Weise entfernte Masse ist praktisch chemisch unbeeinflußt und kann regeneriert werden.

Die aus dem Kontaktraum nach einem der vorbeschriebenen Verfahren herausgebrachte, erschöpfte Kontaktmasse muß zwecks Wiedergewinnung der Kontaktmetalle mit Säuren behandelt werden. Zum Herauslösen der Katalysatormetalle verwendet man vielfach konzentrierte Salpetersäure, um möglichst hochkonzentrierte Kobaltnitratlösungen zu erhalten.

Bei Verwendung dieser konzentrierten Salpetersäure zeigt sich jedoch der Übelstand, daß die erhaltene Kobaltnitratlösung die Kieselgur in derart feiner Suspension hält, daß ihre Abtrennung nur unter besonderen Schwierigkeiten möglich ist.

Auch die Anwendung einer etwa 20proz. Säure, die man nach bekannten Vorschlägen für die Konzentration der zu fällenden Salze hier hätte in Erwägung ziehen können, beseitigt diesen Nachteil nicht befriedigend.

Eine leichte Abtrennung der Kieselgur kann man jedoch erreichen, wenn man den erschöpften Katalysator mit einer Säure löst, die nicht mehr als 20 Proz.[58]), besonders 3 bis 5 Proz., und nach O. Roelen und F. Hanisch[59]) nicht mehr als 5 Proz. Salpetersäure enthält.

Besonders vorteilhaft ist es, eine Säurelösung zu verwenden, die schon beträchtliche Mengen Kobaltnitrat enthält. Eine solche Löselauge erhält man z. B. dadurch, daß man einer konzentrierten Kobaltnitratlösung die erforderliche Menge Salpetersäure zusetzt. Hierzu darf die zur Auflösung der gesamten Kobaltmenge benötigte Salpetersäure der Löselauge während

[57]) DRP. 715759, W. Baumann.

[58]) Franz. P. 842278, Brit. P. 504700, Ind. P. 25835, Ruhrchemie A. G.; Norweg. P. 62414, International Hydrocarbon Synthesis Co.

[59]) DRP. 717693, Ruhrchemie A. G.

des Auflösungsvorganges fortlaufend oder stufenweise in Form von freier Salpetersäure stets nur in solchen Teilmengen zugeführt werden, daß der Gehalt der Lösung an freier Salpetersäure in den Grenzen von etwa 3 bis 5 Proz. bleibt.

Die Auflösung der Katalysatoren erfolgt zweckmäßig bei 70 bis 90°, mindestens aber bei einer Temperatur, die oberhalb des Schmelzpunktes der in der Katalysatormasse enthaltenen Paraffine liegt. Durch leichtes Rühren wird der Lösevorgang begünstigt, während zu starkes Rühren nachteilig ist. Die Lösung kann von der Kieselgur durch Dekantieren oder Filtrieren leicht abgetrennt werden. Das Paraffin scheidet sich nach dem Abkühlen in Form eines festen Kuchens aus der Lösung ab.

Von einem ausgebrauchten Kobaltkatalysator, der aus 55 Proz. Paraffin, 15 Proz. Kobalt, 2 Proz. Thoriumoxyd, 27 Proz. Kieselgur und 1 Proz. Wasser bestand, wurden z. B. 6,9 kg, entsprechend 1,0 kg Kobaltmetall, in 100 Liter einer Kobaltnitratlösung eingetragen, die im Liter 68 g Kobalt und 50 g freie Salpetersäure enthält. Im Verlauf von 20 Minuten wurden der Mischung unter gelindem Rühren 4 Liter 50proz. Salpetersäure in derart kleinen Mengen zugesetzt, daß der Gehalt der Lösung an freier Salpetersäure 50 g Salpetersäure je Liter niemals überstieg. Die Temperatur wurde auf 88° gehalten. Nach 2 Stunden war die Auflösung des Kobalts beendet, und man ließ das Reaktionsgemisch 30 Minuten lang absetzen. Dabei trennte sich die Kieselgur in sandiger Form ab. Zusammen mit einem Teil der anhaftenden Kobaltlösung wurde sie aus dem Lösebehälter abgelassen, abgekühlt, filtriert und mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Die ausgewaschene Kieselgur enthielt nur noch geringe Spuren von Kobalt und Thorium. Nach dem Abkühlen der im Lösebehälter zurückgebliebenen Kobaltlösung schied sich das als ölige Schicht auf der Kobaltlösung schwimmende Paraffin in fester Form ab. Dieses Paraffin wurde von Zeit zu Zeit abgezogen und durch Umschmelzen und Auswaschen gereinigt. Die hierbei anfallenden Waschwässer leitete man in den Lösebehälter zurück. Ein Teil aus dem Lösebehälter abgezogener Kobaltlösung diente zur Bereitung des Katalysators, während der Rest immer wieder beim Auflösen neuer Katalysatorchargen Verwendung fand.

Nahm man die Auflösung der ausgebrauchten Kontaktmasse mit einer Säurelösung vor, die wesentlich mehr als 5 Proz. Salpetersäure, nämlich etwa 20 Proz., enthielt, so war eine Abtrennung der Kieselgur mit einfachen Mitteln nicht möglich.

Mit dem Herauslösen der Katalysatormetalle werden aus der erschöpften Kontaktmasse durch die Säure auch störende Verunreinigungen aus dem Träger in Lösung gebracht, die vor der neuen Fällung aus der Lösung entfernt werden müssen[60]). Besonders wichtig ist die Entfernung des störenden Eisens[61]). Zur Entfernung des Eisens verfährt man folgendermaßen:

Man löst die Katalysatorbestandteile in Salpetersäure, fällt mittels Natriumkarbonatlösung in solcher Menge und so langsam bei 60 bis 70°, daß Kobalt und Nickel in Lösung bleiben, aber Thoriumkarbonat gefällt wird. Den das Eisen enthaltenden Niederschlag löst man in Schwefelsäure und fällt durch Zusatz einer Lösung von Kalium- und Natriumsulfat das Thorium-Kalium-Doppelsulfat. Dieses wandelt man durch Kochen mit konzentrierter Lösung von Alkali- oder Ammoniumkarbonat in unlösliches basisches Thoriumkarbonat um.

Man kann auch das Doppelsulfat mit überschüssiger Alkali- oder Ammoniumkarbonatlösung behandeln, so daß Thoriumkarbonat gelöst wird. Durch Erhitzen der Lösung wird Eisenhydrat gefällt. Nach der Entfernung des Eisens wird aus der Lösung das basische Thoriumkarbonat mittels Schwefel- oder Salzsäure gefällt. Das gewonnene Thorium ist wieder genügend rein für eine Herstellung frischen Katalysators.

Neben störenden Verunreinigungen aus der Kieselgur können in die Katalysatorlösungen noch Fremdstoffe gelangen, die auch bei der Durchführung der Kohlenoxydhydrierung auf irgendeine Weise in den Kontakt gelangt sind. Aus solchen Metallsalzlösungen läßt sich aber kein Kontakt gewinnen, der an Wirksamkeit auch nur annähernd einem aus frischen Ausgangsmaterialien gewonnenen Kontakt entspricht.

Nach O. Roelen und W. Feist[62]) kann man jedoch Kontakte von der ursprünglichen Wirksamkeit aus solchen Lösungen gewinnen, wenn man diese Lösungen einer Vorfällung unterwirft. Praktisch wird dabei so vorgegangen, daß man zunächst der Lösung geringe Mengen an einem alkalischen Fällungsmittel, z. B. Soda, zugibt und den hierbei erhaltenen Niederschlag von der Lösung abtrennt, worauf die katalytisch wirksamen Stoffe mit dem restlichen Soda ausgefällt werden.

Die Aufarbeitung der Katalysatormetalle durch Herauslösen der ersteren mit Salpetersäure und Ausfällung der Metallhydroxyde mit Soda erfordert ein umständliches Umfällungsverfahren.

Nach O. Klein und K. Meyer[63]) läßt sich die Gewinnung der Kontaktmetalle wesentlich einfacher und mit erheblich geringerem Verbrauch an teuren Chemikalien bewerkstelligen, wenn man den Kontakt in der Wärme mit Schwefelsäure behandelt und aus der erhaltenen Lösung der Sulfate von Thorium, Kobalt und Eisen durch Zusatz von Kaliumsulfat das Thorium als Kalium-Thorium-Doppelsulfat ausfällt. Dabei bleibt das Eisen zusammen mit dem Kobalt in Lösung und kann von diesem durch Abstumpfen der sauren Lösung getrennt werden, wobei es als Hydroxyd ausfällt.

Bei dieser Art der Aufbereitung bleibt der weitaus größte Teil des Kalziums in der Kieselgur als Sulfat zurück. Die geringen, in Lösung gegangenen Mengen stören bei der Weiterverarbeitung nicht.

Das aus der Aufschlußlösung ausgefällte Kalium-Thorium-Doppelsulfat kann mit Soda zu Thoriumhydrokarbonat umgesetzt werden, welches nach Auflösung in Salpetersäure zur Neuherstellung von Kontakten Verwendung findet.

Aus der von Eisen befreiten Kobaltsulfatlösung wird durch Sodazusatz reines Kobaltkarbonat gefällt, das durch Auflösen in Salpetersäure das für die Kontaktherstellung benötigte Kobaltnitrat liefert.

500 g ausgebrauchte Kontaktmasse, aus der das Paraffin mit Hilfe von Lösungsmitteln extrahiert worden war und welche etwa 150 g Kobalt und 23 g Thoriumoxyd enthielten, werden z. B. in verdünnter

[60]) Brit. P. 500182, Ruhrchemie A. O.
[61]) Franz. P. 856933, Ital. P. 374226, N. V. International Koolwaterstoffen Synthese Mij./ International Hydrocarbon Synthesis Co.
[62]) DRP. 705311, Ruhrchemie A. G.
[63]) DRP. 722553, Braunkohle-Benzin A. G.

Schwefelsäure unter Erhitzen auf etwa 100° aufgelöst. Es wurden hierzu 200 ccm konzentrierte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,84) angewandt; die Schwefelsäure wurde mit Wasser im Gewichtsverhältnis 1:5 verdünnt.

Die nach vierstündigem Erhitzen unter mehrmaligem erneutem Wasserzusatz erhaltene Kobalt-Thorium-Sulfatlösung hatte einen Gehalt von 70 g Kobalt im Liter und 10,6 g Thoriumoxyd im Liter. 500 ccm dieser Lösung wurden mit 70 g wasserhaltigem Natriumsulfat versetzt. Nach 6 Stunden war das gesamte Thorium als Doppelsulfat ausgefallen.

Das Doppelsulfat wurde mit Sodalösung zersetzt, wobei reines Thoriumkarbonat erhalten wurde. Falls dem Kalium-Thorium-Doppelsulfat Kalium-Kobalt-Doppelsulfat beigemischt ist, wie es nach längerem Stehen der mit Kaliumsulfat versetzten Rohsulfatlösung vorkommen kann, empfiehlt es sich, den Doppelsulfatniederschlag mit einem Überschuß von Soda zu behandeln, wobei Thorium als Doppelkarbonat in Lösung geht, während Kobalt als reines Karbonat unlöslich zurückbleibt. Aus der Thoriumdoppelkarbonatlösung kann unlösliches Thoriumkarbonat durch Säurezusatz gefällt werden.

Die Mutterlauge der Kalium-Thorium-Doppelsulfatlösung wird mit Alkalikarbonatlösung auf einen p_H-Wert von 5,8 eingestellt, wobei das Eisen als Hydroxyd frei von Kobalt gefällt wird. Die eisenfreie Kobaltlösung wird mit überschüssiger Soda gefällt und so reines Kobaltkarbonat gewonnen.

Falls der verarbeitete Kontakt größere Mengen organischer Substanz enthält oder das Eisen in der Sulfatlösung vorwiegend in zweiwertiger Form vorliegt, kann es vorkommen, daß die quantitative Abtrennung des Eisens vom Kobalt auf dem beschriebenen Wege nicht gelingt, da das Eisen teilweise in Lösung gehalten wird. In diesem Falle empfiehlt es sich, Eisen und Kobalt gemeinsam mit Soda zu fällen, die Fällung in Salpetersäure zu lösen und aus dieser Lösung das Eisen durch Einstellen des p_H-Wertes auf etwa 5,8 auszufällen, was nunmehr quantitativ gelingt. Die vom Eisenniederschlag befreite Kobaltlösung kann ohne weiteres für die Herstellung neuen Kontaktes benutzt werden.

Die Wirksamkeit der aus den nach den vorbeschriebenen Verfahren erhaltenen Metallsalzlösungen ausgefällten Kontakten kann nach O. Roelen und W. Feist[64]) dadurch noch verbessert werden, daß nach Vorfällung der störenden Fremdstoffe aus der von der Trägersubstanz abgetrennten Lösung der wirksamen Katalysatorsubstanz die neue Trägersubstanz erst nach vollendeter oder fast vollendeter Fällung zugegeben wird. Der Vorteil dieser Maßnahme besteht darin, daß die lösende Wirkung des alkalischen Fällungsmittels auf die Kieselgur auf ein praktisch zu vernachlässigendes Maß herabgesetzt oder vollständig ausgeschlossen wird.

2. Kobalt-Thoriumoxyd-Aluminiumoxyd-Kontakte.

Als Träger für Kobalt-Thoriumoxyd-Kontakte wurden von der Ruhrchemie A. G.[65]) auch solche Stoffe vorgeschlagen, die keine von Natur aus löslichen Bestandteile enthalten oder deren lösliche Anteile durch Extraktion entfernt oder durch Reduktion unlöslich gemacht wurden.

[64]) DRP. 705311, Ruhrchemie A. G.
[65]) Franz. P. 819701, Ruhrchemie A. G.

Als in Säuren wenig lösliche Träger kann man z. B. Aluminiumoxyd, Steatit od. dgl. verwenden.

Man erhält z. B. ein geeignetes Aluminiumoxyd durch thermische Zersetzung von Aluminiumnitrat. Man kann aus dem Oxyd mit Säuren die löslichen Anteile extrahieren, wobei die Extraktion vorteilhaft nach der Kalzinierung erfolgt.

Um eine möglichst feine Verteilung der Trägerstoffe zu erhalten, mischt man sie vor der Kalzinierung mit organischen Stoffen, z. B. Holzmehl.

3. Eisen-Katalysatoren.

Neben Kobalt-Katalysatoren sind in letzter Zeit auch Kontakte auf Eisenbasis zur Herstellung von flüssigen Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff vorgeschlagen worden.

Einen brauchbaren Eisen-Katalysator kann man erhalten, wenn man Nitratlösungen von Eisen und Kupfer mit Alkalikarbonat in Gegenwart von Kieselgur fällt, den erhaltenen Niederschlag mit etwas Alkali tränkt und bei 100° trocknet[66]).

Dieser Katalysator gibt bei 257° optimal 88 ccm Benzin je cbm Mischgas (Kohlenoxyd zu Wasserstoff wie 1:1).

Je höher der Kohlenoxydgehalt des Gasgemisches ist, um so höher ist der Olefingehalt des Benzins[67]).

Wesentlich für den Eisen-Katalysator ist ein Kupfergehalt von 20 bis 40 Proz., während nur etwa 2 bis 3 Proz. Alkali, bezogen auf Eisen, vorhanden sein sollen[68]). Bei Gasen mit viel Kohlenoxyd muß der Alkaligehalt etwas höher sein als bei Gasen mit wenig Kohlenoxyd. Je mehr Alkali aber der Kontakt enthält, desto ungesättigter ist das Benzin.

Nach Feststellungen von Y. Nurata und S. Makino[69]) ist Kieselgur der günstigste Träger für diesen Eisen-Katalysator. Alkali wirkt aktivierend, und zwar Kaliumhydroxyd stärker als Kaliumkarbonat, doch läßt die Aktivität von mit Kaliumhydroxyd versetzten Kontakten schnell nach.

Ein Kontakt aus Eisen, 25 Proz. Kupfer, 2 Proz. Mangan, 125 Proz. Kieselgur und 1 Proz. Rubidiumkarbonat ergab 90 ccm Benzin je Kubikmeter Mischgas (Kohlenoxyd zu Wasserstoff wie 1:1).

Die Herstellung eines solchen Eisen-Katalysators, der durch Fällen von Eisen- und Kupferhydroxyd oder -karbonat auf Kieselgur mittels Alkali, besonders Kaliumkarbonat, und Aktivieren mit kleinen Mengen Alkali, besonders Kaliumhydroxyd, und Borsäure oder ihren Salzen erhalten wird, hat sich Gen-Itsu Kita[70]) schützen lassen. Alkali und Borsäure kann gleichzeitig oder getrennt zugesetzt werden. Vorher kann man mit Mangan oder Aluminiumoxyd aktivieren. Der Katalysator hat den Vorteil, daß er sich bei der Synthesetemperatur (225 bis 250°) reduzieren läßt und hohe Ausbeuten an Benzin, mehr als 120 ccm je Kubikmeter Mischgas, liefert.

Bei diesem Eisen-Kupfer-Kieselgur-Kaliumhydroxyd-Kontakt wirkt ein geringer Kohlendioxydgehalt

[66]) S. Tsuneoka, Y. Murata und S. Makino, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 35, 330 (1939).
[67]) S. Tsuneoka, Y. Murata und S. Makino, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 35, 337 (1939).
[68]) Y. Murata, S. Makino und S. Tsuneoka, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 35, 348 (1939).
[69]) Y. Murata und S. Makino, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 37, 338 (1940).
[70]) Ital. P. 378833, Gen-Itsu Kita.

im Mischgas hemmend auf die Benzinbildung, wahrscheinlich dadurch, daß die Kohlensäure die aktivierende Wirkung des Kaliumhydroxyds beeinträchtigt[71]). Um bei solchen kohlendioxydhaltigen Gasen das Optimum an Benzinkohlenwasserstoffen zu erzielen, muß der Kaliumhydroxydgehalt des Kontaktes erhöht und der Durchsatz des Reaktionsgases erniedrigt werden.

Auch eine Vorbehandlung mit Kohlendioxyd schädigt den Katalysator.

Ein durch Fällung mit Kaliumkarbonat aus den Nitraten erhaltener Eisenkontakt der Zusammensetzung Eisen-Kupfer-Mangan-Kieselgur-Kaliumkarbonat im Verhältnis 100 zu 25 zu 2 zu 125 zu 15 zu 2,8 gibt bei gewöhnlichem Druck eine Benzinausbeute von 120 ccm je Kubikmeter Synthesegas (Kohlenoxyd zu Wasserstoff wie 1:1)[72]). Bei erhöhtem Druck (10 atü) ist die Ausbeute an flüssigen Produkten größer als bei gewöhnlichem Druck, die Aktivität des Katalysators nimmt aber schneller ab als bei gewöhnlichem Druck. Bei einem Druck von 50 und 100 atü ist dagegen die Ausbeute an flüssigen Produkten sehr gering, da die Methanbildung stark in den Vordergrund tritt.

Ein aus Eisen, 25 Proz. Kupfer, 2 Proz. Mangan, 125 Proz. Kieselgur und 2 Proz. Kaliumhydroxyd bestehender Synthesekontakt kann durch Aluminiumoxyd aktiviert werden, und zwar nur dann, wenn 3 Proz. Aluminiumoxyd nach der Fällung von Eisen, Kupfer und Mangan auf der Kieselgur zugesetzt werden[73]). Mit diesem Kontakt werden 94 ccm Benzin je Kubikmeter Gas erhalten.

Ersatz des Kupfers durch Silber führt zu etwas schwächeren Katalysatoren, die aber die Bildung von festen Kohlenwasserstoffen begünstigen. Zusätze von Kalzium, Barium, Blei, Zinn in Mengen von 2 bis 5 Proz. schwächen die katalytische Wirkung der Eisenkontakte.

Einen Katalysator für die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff erhält man auch, wenn man Eisenblech, z. B. in Form von Raschig-Ringen, bei Temperaturen zwischen 700 und 800° oder höheren Temperaturen mittels Wasserstoff reduziert[74]). Um die mechanische Festigkeit des Katalysators zu erhöhen, setzt man nach erfolgter Reduktion die Behandlung mit Wasserstoff bei der gleichen oder höheren Temperatur, die jedoch unterhalb des Schmelzpunktes des Eisens liegen muß, noch eine Zeitlang fort. Dem Eisenkontakt können vor oder nach der Reduktion Aktivatoren, wie Aluminiumoxyd, Aluminiumhydroxyd, Kieselsäure, Kieselgur, zugesetzt werden.

Von der I. G. Farbenindustrie A. G.[75]) sind zur Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd und Wasserstoff als Katalysatoren ferner Schwermetalle, besonders der achten Gruppe des periodischen Systems, wie Eisen, vorgeschlagen worden, die bei Temperaturen oberhalb 500, besonders aber bei 700 bis 1000°, gegebenenfalls in Gegenwart nicht oxydierender Gase, gesintert worden sind, wobei noch kein Schmelzen, aber eine Verminderung des Volumens um mehr als 10 Proz. eintritt. Die Aktivität dieser Kontakte wird durch Zusatz von Aluminiumoxyd oder Aluminiumhydroxyd erhöht.

B. Reduktion von Phenolen.

Zur Reduktion von Rohphenolen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen werden erstere, gegebenenfalls im Gemisch mit Benzolkohlenwasserstoffen, bei Atmosphärendruck bei etwa 470 bis 500° mit Wasserstoff über Aluminiumoxyd geleitet.

Ein besonders aktives Aluminiumoxyd erhält man, indem man Aluminiumchlorid aus wässeriger Lösung auf einen Trägerstoff aufbringt und dann langsam bei steigenden Temperaturen, die aber 800° nicht überschreiten sollen, zum Aluminiumoxyd zersetzt[76]). Dieser Kontakt zeichnet sich besonders durch langanhaltende Aktivität aus.

IV. Hydrierungs-Kontakte.

A. Edelmetall-Kieselgur-Kontakte.

Einen Hydrierungskatalysator, der zur Fetthärtung, Hydrierung von ungesättigten Fettsäuren, Olefinen, Terpenen usw. geeignet ist, erhält man nach R. W. Martin[77]), wenn man einen porösen Träger, wie Kieselgur oder Kieselgel, mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Palladium- oder Platinchlorwasserstoffsäure und einer wässerigen Lösung eines Alkaliummetallnitrats vorteilhaft im Verhältnis 1:6 imprägniert, auf 300 bis 450° erhitzt, wobei sich Platin- bzw. Palladiumoxyd bildet. Man extrahiert dann mit Wasser und trocknet.

B. Kupfer-Träger-Kontakte.

Zur Hydrierung von Kohlenstoffverbindungen ist von P. L. Salzberg[78]) ein Kontakt entwickelt worden, den man dadurch erhält, daß man auf Kieselgur niedergeschlagenes Kupferammoniumchromat durch Erhitzen, z. B. auf 450°, zersetzt. Das entstehende Chromit wird mit wässerigem Ammoniak ausgewaschen, dann mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Nach S. Tsutsumi[79]) erweist sich Aluminiumoxyd als guter Promotor für solche Kupfer-Kieselgur-Kontakte, die nach der Fällungsmethode hergestellt werden.

Kupfer kann auch mit Aluminiumoxyd allein als Hydrierungskontakt verwendet werden. Mit einem kieselgurfreien Katalysator der Zusammensetzung Kupfer + 10 Proz. Aluminiumoxyd wird bei der Hydrierung von Zyklohexan eine über 80proz. Ausbeute an Zyklohexan erhalten.

Für Hydrierungen, besonders zur Reduktion von organischen Estern zu den entsprechenden Alkoholen, verwenden Ch. E. Andrews und Ll. W. Cowert[80]) ebenfalls einen aus Kupferoxyd und aktivem Aluminiumoxyd bestehenden Kontakt.

---

[71]) Y. Murata und T. Yamada, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 38, 118 (1940).

[72]) H. Tahara, Y. Sawada und D. Komiyama Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 38, 184 (1940).

[73]) S. Makino, H. Koide und Y. Murata, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 37, 350 (1940).

[74]) Franz. P. 862870, N. V. International Koolwaterstoffen Mij. (International Hydrocarbon Synthesis Co.).

[75]) Franz. P. 841030, 842507, Brit. P. 502542, 506064, I. G. Farbenindustrie A. G.

[76]) DRP. 698498, Kohle- und Eisenforschung G. m. b. H.

[77]) USAP. 2207868, Hercules Powder Co.

[78]) USAP. 2089433, E. I. du Pont de Nemours & Co.

[79]) S. Tsutsumi, Sci. Pap. Inst. physic. chem Res. 36, 360 (1939).

[80]) USAP. 2118001, Röhm & Haas Co.

An Stelle von Aluminiumoxyd können auch andere schwer reduzierbare Metalloxyde, wie die Oxyde des Chroms, Siliziums, Bariums, Verwendung finden. Diese Kontaktgemische können auch auf anderen Trägern, wie Kieselgur, Kieselgel usw., niedergeschlagen werden.

C. Nickel-Kupfer-Kieselgur-Kontakt.

Neben dem reinen Nickelkontakt oder dem auf Kieselgur niedergeschlagenen Nickelkontakt ist zur Ölhärtung auch ein auf Kieselgur niedergeschlagenes Gemisch von Nickel und Kupfer vorgeschlagen worden. Dieser Mischkontakt ist nach G. Klein, N. Kaminski und N. Federowitsch[81]) wesentlich aktiver als der Reinmetallkontakt.

Die Wirksamkeit solcher auf Kieselgur niedergeschlagener Zweimetallkontakte muß aber von der Art seiner Bereitung abhängig sein, da K. Butkowski und A. Kolju[82]) festgestellt haben, daß durch Niederschlagen dieses Metallgemisches auf Kieselgur die Aktivität des ersteren nicht gesteigert werden konnte.

V. Druckhydrierungs-Kontakte.

A. Kohlenstoffhaltige Kontakte.

Bei der katalytischen Druckhydrierung von Kohlen, Teeren usw. verwendet die N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.[83]) Katalysatoren, die durch Adsorption von Lösungen katalytisch wirkender Verbindungen an adsorbierende Stoffe, wie Adsorptionskohle oder fein verteilte andere Kohle, hergestellt wird.

Zur Herstellung eines solchen Katalysators löst man z. B. 1,1 g Kaliumrhenat in 1,1 Liter Wasser, säuert die Lösung mit 5 ccm 4 n Schwefelsäure an, erhitzt sie auf 80° und leitet zur Herstellung von Rheniumsulfid Schwefelwasserstoff ein, bis die Lösung eine dunkle Farbe angenommen hat. Dann werden 10 g Aktivkohle zugesetzt, welche die Rheniumverbindung adsorbiert.

B. Gel-Kontakte.

Für die Druckhydrierung von Kohlenwasserstoffölen ist von der Firmengemeinschaft Standard-I. G. Co.[84]) ein Kontakt vorgeschlagen worden, der temperaturbeständiger ist und durch Oxydation wiederbelebt werden kann.

Dieser neue Katalysator besteht aus einem Mischgel aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd, das mit einer Verbindung aus der Gruppe der Oxyde und Sulfide der Metalle der sechsten Gruppe des periodischen Systems, vorzugsweise des Molybdäns oder Wolframs, imprägniert ist.

Das Mischgel soll eine scheinbare Dichte zwischen 0,4 und 0,8, vorzugsweise zwischen 0,4 und 0,65, haben, wobei hier als scheinbare Dichte das Gewicht von 1 ccm Gelkörner — Korngröße Sieb Nr. 4 bis 12 — in Grammen verstanden wird.

Zur Herstellung des Mischgels geht man entweder von einem Kieselsäure- und Aluminiumoxyd in kolloider Form enthaltenden Hydrosol aus, das z. B. durch Vermischen von Aluminiumchlorid- oder Aluminiumsulfatlösung mit Wasserglaslösung unter geeigneten Bedingungen hergestellt wird. Nach Bildung des Gels wird dieses zerkleinert, gewaschen und langsam bis auf 426° erhitzt und zwei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Um die scheinbare Dichte zu regeln und den Aluminiumoxydgehalt des Gels zu fixieren, behandelt man dieses vor oder nach dem Waschen mit Ammoniak. Steigende Konzentration oder Behandlungsdauer vermindert hierbei die scheinbare Dichte.

Zwecks Herstellung eines solchen Katalysatorträgers kann man auch so vorgehen, daß man aus Wasserglas Kieselgel fällt, letzteres wäscht und trocknet. Das erhaltene Kieselgel wird dann mit Aluminiumnitrat getränkt und letzteres in Aluminiumoxyd umgewandelt. Bei dieser Darstellungsweise wird die scheinbare Dichte des Gels durch steigende Temperatur bzw. Behandlungsdauer beim Waschen vermindert.

Das Verhältnis zwischen Kieselsäure und Aluminiumoxyd kann dabei in weiten Grenzen schwanken; das Molverhältnis kann z. B. 2:1 bis 20:1, vorzugsweise 12:1, betragen.

Die Einverleibung einer Verbindung eines Metalls der sechsten Gruppe erfolgt entweder durch Tränkung von Kieselgel mit einer ein Aluminiumsalz und das betreffende Metallsalz enthaltenden Lösung oder durch Imprägnierung des fertigen Mischgels mit einer Metallverbindung, z. B. Ammoniumthiomolybdat oder -wolframat, und Umwandlung dieser in das Oxyd oder Sulfid z. B. durch Erhitzen des imprägnierten Gels auf 426°.

Schließlich kann man die betreffende Metallverbindung auch schon den Hydrosolen bei der Herstellung des Mischgels zusetzen.

Die Wirksamkeit der Katalysatoren kann noch durch Behandlung des Mischgels mit etwa 1proz. Fluorwasserstoffsäure oder Aluminiumfluorid erhöht werden.

Zur Herstellung eines Druckhydrierungskatalysators geht die N. V. Internationale Hydrogeneeringsactroien Mj. Internationale Patents[85]) von Lösungen von kieselsäure- oder aluminiumhaltiger Salze, besonders Wasserglas oder Aluminiumsalz, aus. Vorzugsweise mischt man ein Kieselsäuresol oder wasserhaltiges Kieselgel mit einem Magnesiumsalz oder Magnesiumhydroxyd, trocknet das erhaltene Gemisch ganz oder teilweise, fügt Verbindungen von Metallen der fünften oder sechsten Gruppe des periodischen Systems, besonders Sulfide, wie Wolfram- oder Eisensulfid, hinzu und erhitzt auf höhere Temperaturen. (Schluß folgt)

[81]) G. Klein, N. Kaminski und N. Fedorowitsch, Öl- u. Fett-Ind. (russ.) 12, 493 (1936).

[82]) K. Butkowski und A. Kolju, Öl- u. Fett-Ind. (russ.) 12, 249 (1936).

[83]) DRP. 693707, N. V. de Bataafsche Petroleum Mij.

[84]) Franz. P. 854992, Firmengemeinschaft Standard-I. G. Co.

[85]) Franz. P. 859123, N. V. Internationale Hydrogeneeringsoctroien Mj. Internationale Patents.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Februar 1943

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Professor Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der November-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Greth, A., Direktor Dr., Wiesbaden-Biebrich, Chemische Werke Albert.

Goerlich, G., Dr., Milano, Passaggio Centrale 8.

Laboratorium für Arzneimittelforschung, Berlin SW 68, Friedrichstraße 12.

Schwiete, F. A., Dr., Gernsheim/Rh., Silin-Werk van Baerle & Co.

Weineck, E., Dr., Leipzig C 1, Liebigstraße 24, Assistent am Hygienischen Institut der Universität Leipzig. (Feldpostadresse: Obergefreiter E. W., L 49848, Lg. Pz. Breslau.)

Tagesnachrichten

Bukarest. Zu Ehrenmitgliedern der Rumänischen Akademie der Wissenschaften, Bukarest, wurden ernannt: Prof. Dr. W. Eitel, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Instituts für Silikatforschung, Berlin, und Geh. Med.-Rat Prof. Dr. med. et phil. h. c. E. Abderhalden, Universität Halle.

Clausthal. Prof. Dr. L. Birckenbach, Direktor des Chemischen Instituts der Bergakademie Clausthal, wurde auf seinen Antrag von den amtlichen Verpflichtungen entbunden.

Frankfurt a. M. Apl. Prof. Eugen Müller, früher Jena, wurde zum o. Prof. und Direktor des Instituts

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung

für organische Chemie der Universität Frankfurt a. M. ernannt.

Apl. Prof. Dr. phil. K. Gleu, früher Jena, wurde zum beamteten a. o. Prof. und Direktor des Instituts für anorganische Chemie der Universität Frankfurt a. M. ernannt.

Exz. Prof. Dr. P. Walden, emer. Ordinarius für Chemie der Universität Rostock, Vorsitzender der „Arbeitsgruppe für Geschichte der Chemie" des Vereins Deutscher Chemiker, erhielt einen Lehrauftrag für Geschichte der Chemie an der Universität Frankfurt a. M.

Freiburg i. Br. Prof. Dr. Georg Meyer, früher Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität, feierte am 2. 12. 1942 seinen 85. Geburtstag.

Göttingen. Apl. Prof. Dr. J. Goubeau wurde zum Abteilungsvorsteher (Anorganische Chemie) am Allgemeinen Chemischen Institut ernannt.

Heidelberg. Dr. phil. habil. Heinz Maier-Liebnitz wurde zum Dozenten für das Fach Physik ernannt.

Jena. Dr. F. Hein, a. o. Prof. für Anorganische Chemie an der Universität Leipzig, wurde in gleicher Dienstseigenschaft an die Universität Jena berufen.

Karlsruhe. Dr. habil. K. Mahr, Dozent für Analytische Chemie an der Technischen Hochschule, wurde zum apl. Prof. ernannt.

Dr. F. Reinartz, Aachen, apl. Prof. für Organische Chemie, wurde beauftragt, an der Technischen Hochschule Karlsruhe im W.-S. 1942/43 das Fachgebiet der organischen Chemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Leipzig. Prof. Dr. Wo. Ostwald wurde zum ordentlichen Mitglied der Sächsischen Akademie der Wissenschaften ernannt.

Mülhausen. Prof. Dr. E. Elöd, Karlsruhe, wurde zum Leiter des als Außenstelle der Technischen Hochschule Karlsruhe neu errichteten Instituts für Textilchemie ernannt. Das Institut erhält die Bezeichnung „Technische Hochschule Karlsruhe — Institut für Textilchemie Mülhausen".

München. Doz. Dr. H. Erbring, Leiter des Instituts für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule, wurde zum apl. Prof. ernannt.

Posen. Dozent Dr. med. habil. E. Rentz, Universität München, wurde unter Ernennung zum a. o. Prof. und Übertragung des Lehrstuhls für Pharmakologie und Toxikologie an die Universität Posen berufen.

Prag. Dr.-Ing. habil. E. Clar, Chemisches Privatlaboratorium, Herrnskretschen, wurde zum Dozenten für Organische Chemie an der Technischen Hochschule Prag ernannt.

Dr.-Ing. habil. R. Haul, wurde zum Dozenten für Physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Prag ernannt.

Tübingen. A. o. Prof. Dr. G. Kortüm, Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Tübingen, wurde zum o. Prof. ernannt.

Upsala. Im Juni 1942 verstarb infolge Unglücksfalles Dozent Dr. Yngve Björnstahl, ein ausgezeichneter Forscher auf dem Gebiete der Strömungsdoppelbrechung und ein langjähriger Mitarbeiter der Kolloid-Zeitschrift und der Kolloid-Beihefte.

In Vorbereitung:

KUNSTSTOFFCHEMIE

in Einzeldarstellungen

Unter Mitwirkung namhafter Fachmänner aus Theorie und Praxis herausgegeben von

Dr. Dr. H. von EULER
Prof. der Chemie a. d. Universität Stockholm

Dr. E. JENCKEL
Prof. a. d. Techn. Hochschule Aachen

Dr. habil. W. SCHEELE
Reg.-Rat, Reichsforschungsanst. Seidenbau in Celle

ZWECK UND ZIEL DER SAMMLUNG:

Die rasche Entwicklung auf dem Gebiet der Kunststoffe hat dazu geführt, daß heute schon die Kunststoffchemie als selbständiger, indessen noch im vollen Entwickeln begriffener Zweig der Chemie angesehen werden kann.

Da die Kunststoffchemie hauptsächlich durch die Technik beeinflußt wurde, ist die rein wissenschaftliche Forschung auf diesem Gebiet noch nicht hinreichend entwickelt, was schon darin zum Ausdruck kommt, daß auch das Schrifttum über Kunststoffe vorwiegend von der Praxis und der technischen Anwendung beherrscht wird.

Die rein chemischen Erkenntnisse finden sich meist in Patenten des In- und Auslands niedergelegt, die aber schwer zu übersehen und nicht allgemein zugänglich sind.

Es scheint nun aber notwendig, auch die wissenschaftlich-theoretische Seite dieses so wichtigen Gebietes der Kunststoff-Forschung mehr zu pflegen. Ein umfangreiches Werk kann angesichts der Fülle des Materials von einem einzigen Autor jetzt kaum geschaffen werden. Es wird daher das gesamte Gebiet der Kunststoffchemie in einzelne Themen aufgelöst und in zwanglos erscheinenden Bändchen beliebigen Umfangs behandelt werden.

Nähere Mitteilungen über die ersten Bände erscheinen später.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kahlbaum

LABORATORIUMS-PRÄPARATE

sind von höchster chemischer Reinheit. Sie schaffen die Voraussetzung für rasche, fehlerfreie Arbeit im Laboratorium und sichern zuverlässige Ergebnisse

SCHERING A. G. BERLIN N

Mein besonderes Vertrauen

haben stets die Präparate von »MERCK«, ganz gleich, ob Chemikalien und Reagenzien für das Labor oder Arzneimittel für die Therapie!

CHEMISCHE FABRIK
E. MERCK
DARMSTADT

Demnächst erscheint:

Kurze Einführung in die

Kolloidlehre

unter besonderer Berücksichtigung der
anorganischen Chemie

Von Professor Dr. A. **Lottermoser**, Dresden

Einer der ältesten Kolloidchemiker, A. Lottermoser, der frühere Direktor des Kolloidchemischen Laboratoriums an der Technischen Hochschule in Dresden und Ehrenmitglied der Kolloid-Gesellschaft, legt in dieser Einführung seine großen Erfahrungen nieder.
Lottermoser war einer der ersten unter den noch lebenden Kolloidchemikern, der sich systematisch schon von 1897 an mit Kolloidchemie beschäftigte; er habilitierte sich bereits 1900 mit einer Arbeit über „Anorganische Kolloide".
Die Erfahrungen dieses „Klassikers der Kolloidchemie" (wie Lottermoser bezeichnet wird), der an der Wiege der Entwicklung der Kolloidwissenschaft gestanden hat, für die Nachwelt festgelegt zu haben, ist ihm zu danken und wird von vielen Anhängern und Freunden der Kolloidchemie begrüßt werden.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Hautschäden bedeuten

Arbeitsminderung
Arbeitsunfähigkeit
Leistungsausfall

sie werden verhindert durch

Praecutan 1941

das schwachsaure Therapeutikum

hautschonendes, quellungsfreies Tiefenreinigungsmittel

Vom Ausschuß zur Verhütung gewerblicher Hauterkrankungen (gemeinsamer Ausschuß des Amtes Gesundheit u. Volksschutz der DAF. und der Deutschen Gesellschaft für Arbeitsschutz) empfohlen.

Weitere Einzelheiten durch die Alleinhersteller:

CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN & CIE. KREFELD

KIESELGEL

das ideale Adsorptionsmittel

Unsere 5 Kieselgelsorten sind den verschiedenen Verwendungszwecken besonders angepaßt

Kieselgel Sorte A . . . . . Als Kontaktmasse und Träger von Katalysatoren, zur Raffination von Flüssigkeiten

Kieselgel Sorte Em . . . . . Zur Adsorption und Rückgewinnung von Lösemitteldämpfen, zur Gasreinigung

Kieselgel Sorte Ee . . . . . Zur Luft- und Gastrocknung, zur Feinreinigung von Gasen

Kieselgallerte . . . . . Als Grundlage für Salben und Pasten

Kieselgel feinst pulverisiert Für sanitäre Puder und dergleichen

Für wärmeempfindliche Stoffe, Pflanzenextrakte, Organpräparate unsere bewährten

KALTLUFTTROCKENANLAGEN

nach dem Kieselgelverfahren

Spezialprospekte und Literatur sowie achm. Beratung stehen auf Wunsch kostenlos zur Verfügung

Gebr. Herrmann, Köln-Ehrenfeld 258

Telefon 50843 Grünerweg 8

Zur Verhütung und Heilung

beruflicher Hautkrankheiten

hat sich **das hautschonende Reinigungsmittel**

SATINA

hergestellt aus Hautei weiss und milden pflanzlichen Oelen hervorragend bewährt und verhindert den Ausfall wertvoller Arbeitskräfte.

Vorzüge: Intensiv reinigend · reizlos · schont den Säuremantel der Haut · kalkbeständig · volkswirtschaftlich von besonderer Bedeutung, da fettsparend · sehr wirtschaftlich, besonders bei Verwendung in den SATINA-Spritzflaschen oder -Spendern.

Hautschutzpräparate: SATINA-Creme und SATINA-Hautmilch

beide Präparate enthalten das Hautvitamin F

MACK

Literatur u. Auskunft durch HEINRICH MACK NACHF., ULM A. D.

Filed in Stacks

Jenaer Glaselektroden

für pH-Messung und potentiometrische Titration

in hochohmiger Ausführung zur Verwendung mit Röhrenvoltmetern oder Spiegelgalvanometern

in niederohmiger Ausführung aus hochleitendem Jenaer Sonderglas zur Verwendung mit normalen Kompensationsgeräten

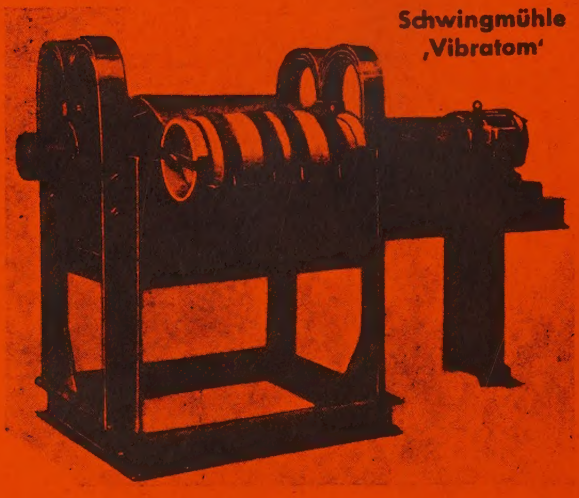
D.R.P. ang.

SCHOTT & GEN. JENA

JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN., JENA

Zur Kongreß-Schau „Werkstoffe und Chemie" Breslau, Halle III, Stand 111 118

Staubfeinheiten von kolloidem Charakter



Schwingmühle ‚Vibratom'

Durch die Schwingmahlung in der Schwingmühle „Vibratom" können feste staubförmige Stoffe bei verhältnismäßig kurzer Mahldauer in nahezu kolloiden Zustand versetzt werden. Die Feinstmahlung in der Schwingmühle kann sowohl trocken als auch naß erfolgen, wobei letztere Aufbereitungsart — da sie schneller zum Ziel führt — der Vorrang zufällt. Als Mahlgut kommen fast sämtliche Rohstoffe, z. B. Mineralien, Erzeugnisse der chemischen Industrie, Metall, Farben usw. in Betracht. Grundbedingung für eine Feinstmahlung in der Schwingmühle ist eine vorhergehende sorgfältige Vorzerkleinerung der Rohstoffe bzw. der Mahlgüter bis auf 0,5, in Ausnahmefällen auch bis auf 1 mm Korngröße.

Wir liefern Typen mit Nutzinhalten von 0,3 Ltr. (Labormühle) bis 250 Ltr. (Betriebsmühle) für alle Anforderungen.

Verlangen Sie unsere Druckschriften.

SIEBTECHNIK GMBH • MÜLHEIM-RUHR

20-13-102-2